

**Pengaruh Konsentrasi TiO_2 atau $\text{TiO}_2\text{-N}$ dalam Granul Zeolit-
Kitosan dan Rasio Limbah Tempe dengan Jumlah Fotokatalis
terhadap Degradasi Limbah Tempe pada Penyinaran Matahari
dan UV (*Ultra-Violet*)**

SKRIPSI

Sebagai salah satu syarat memperoleh gelar
Sarjana Sains dalam bidang kimia

Oleh :

WAHYU YUDHI SUBEKTI
145090201111011



JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2018

LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

Pengaruh Konsentrasi TiO_2 atau $\text{TiO}_2\text{-N}$ dalam Granul Zeolit-Kitosan dan Rasio Limbah Tempe dengan Jumlah Fotokatalis terhadap Degradasi Limbah Tempe pada Penyinaran Matahari dan UV (*Ultra-Violet*)

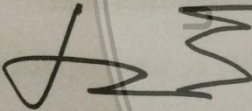
Oleh :

WAHYU YUDHI SUBEKTI
145090201111011

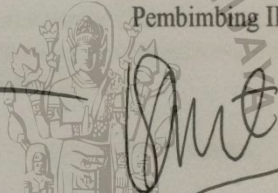
Setelah diseminarkan di depan Majelis Penguji
pada tanggal 16 JUL 2018
dan dinyatakan memenuhi syarat untuk memperoleh gelar
Sarjana Sains dalam bidang Kimia

Pembimbing I,

Pembimbing II,



Dra. Sri Wardhani, M.Si
NIP. 196802261992032001



Siti Mutrofin, S.Si., M.Sc
NIP. 197009171994032002

Mengesahkan Ketua Jurusan Kimia
Fakultas MIPA Universitas Brawijaya,



Masruri, S.Si., M.Si., Ph.D
NIP 197310202002121001



LEMBAR PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Wahyu Yudhi Subekti

NIM : 145090201111011

Jurusan : Kimia

Penulis skripsi yang berjudul:

Pengaruh Konsentrasi TiO_2 atau $\text{TiO}_2\text{-N}$ dalam Granul Zeolit-Kitosan dan Rasio Limbah Tempe dengan Jumlah Fotokatalis terhadap Degradasi Limbah Tempe pada Penyinaran Matahari dan UV (*Ultra-Violet*)

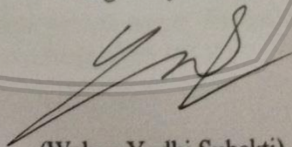
Dengan ini menyatakan bahwa:

1. Isi dari skripsi yang saya buat adalah benar-benar karya sendiri dan tidak menjiplak karya orang lain, selain nama-nama yang termaktub di isi dan tertulis di daftar pustaka dalam skripsi ini.
2. Apabila di kemudian hari ternyata tugas akhir yang saya tulis terbukti hasil jiplakan, maka saya akan bersedia menanggung segala resiko yang akan saya terima.

Demikian pernyataan ini dibuat dengan segala kesadaran.

Malang, Juli 2018

Yang menyatakan,



(Wahyu Yudhi Subekti)

NIM. 145090201111011

repository.ub.ac.id

Pengaruh Konsentrasi TiO_2 atau $\text{TiO}_2\text{-N}$ dalam Granul Zeolit-Kitosan dan Rasio Limbah Tempe dengan Jumlah Fotokatalis terhadap Degradasi Limbah Tempe pada Penyinaran Matahari dan UV (*Ultra-Violet*)

ABSTRAK

Penelitian ini mempelajari tentang pengaruh konsentrasi fotokatalis TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ terimpregnasi pada zeolit, rasio volume limbah dengan jumlah fotokatalis, penentuan kondisi optimum dan pengaruh setiap perlakuan terhadap degradasi limbah tempe. Zeolit diaktivasi menggunakan HCl 0,4 M. $\text{TiO}_2\text{-N}$ disintesis dari TiO_2 dengan urea melalui sonikasi. Fotokatalis TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ diimpregnasi pada zeolit teraktivasi dengan konsentrasi 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8 g/g zeolit. Fotokatalis dibentuk granul dengan melarutkan kitosan dalam asam asetat dan dicampur dengan fotokatalis, lalu ditetaskan menggunakan pompa jarum suntik ke dalam NaOH 0,4 M. Degradasi limbah tempe dilakukan pada sinar matahari dan UV selama 5 jam dan penentuan degradasi ditentukan dengan analisa COD. Konsentrasi fotokatalis optimum pada 0,6 g/g zeolit untuk semua fotokatalis pada sinar matahari dan UV. Rasio volume limbah dan jumlah fotokatalis dilakukan dengan konsentrasi fotokatalis optimum dengan variasi 1:2; 1:3; 1:4; 1:6 (mL:mg). Rasio 1:2 mendegradasi paling optimum untuk semua fotokatalis pada sinar UV dan matahari. Fotokatalis dikarakterisasi menggunakan DRS UV-Vis menunjukkan celah pita $\text{TiO}_2\text{-N}$ lebih kecil daripada TiO_2 .

Kata kunci: degradasi, limbah tempe, fotokatalis, zeolit, TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$, konsentrasi, rasio volume, DRS UV-Vis

The Effect of TiO_2 or $\text{TiO}_2\text{-N}$ in Zeolite-Chitosan Granule and Ratio of Tempe Waste Volume with Photocatalysts on Tempe Waste Degradation under Sunlight and UV

ABSTRACT

This study learn about the effect of TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-N}$ photocatalysts concentration impregnated on zeolite, waste volume and photocatalyst ratio, determine optimum condition of degradation and effect of each treatment on tempe waste degradation. Zeolite was activated by HCl 0,4 M. $\text{TiO}_2\text{-N}$ was synthesized from TiO_2 and urea with sonication. TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-N}$ photocatalysts were impregnated in activated zeolite with concentration 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8 g/g zeolite. Photocatalysts were shaped in granul by solve chitosan in acetate acid and mixed with photocatalysts, then dispensing drop by drop with syringe pump in NaOH 0,4 M. Tempe waste degradation was done under sunlight and UV for 5 hours and degradation was determined by COD analysis. Optimum photocatalyst concentration is 0,6 g/g zeolite for all photocatalyst under sunlight and UV. Volume waste and photocatalyst ratio was done with optimum photocatalyst concentration under ratio 1:2; 1:3; 1:4; 1:6 (mL:mg). 1:2 ratio was optimum for degrade tempe waste for all photocatalyst under sunlight and UV. Photocatalysts were characterized by DRS UV-Vis and showed $\text{TiO}_2\text{-N}$ band gap is lower than TiO_2 .

Keywords: degradation, tempe waste, photocatalyst, zeolite, TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$, concentration, volume ratio, DRS UV-Vis

KATA PENGANTAR

Puji syukur kepada Tuhan Yang Maha Esa atas limpahan rahmat-Nya, sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul **“Pengaruh Konsentrasi TiO_2 atau $\text{TiO}_2\text{-N}$ dalam Granul Zeolit-Kitosan dan Rasio Limbah Tempe dengan Jumlah Fotokatalis terhadap Degradasi Limbah Tempe pada Penyinaran Matahari dan UV (*Ultra-Violet*) ”** ini sebagai salah satu syarat mendapatkan gelar Sarjana Sains dalam bidang Kimia, FMIPA, Universitas Brawijaya. Penyusunan skripsi ini tidak dapat terselesaikan tanpa bantuan dan kerja sama dari berbagai pihak. Oleh karena itu, penulis menyampaikan ucapan terima kasih kepada:

1. Dra. Sri Wardhani, M.Si selaku dosen pembimbing I dan penasehat akademik yang telah membimbing, memberikan pengetahuan, dukungan dan masukan kepada penulis selama masa studi, pelaksanaan penelitian hingga penyusunan skripsi.
2. Siti Mutrofin, S.Si., M.Sc., selaku dosen pembimbing II yang telah membimbing, memberikan pengetahuan, dukungan dan masukan kepada penulis selama penyusunan skripsi.
3. Dosen penguji seminar proposal, kemajuan dan komprehensif atas saran kepada penulis.
4. Ketua Jurusan Kimia beserta segenap staff pengajar dan karyawan Jurusan Kimia
5. Bapak Subagyo, Ibu Wiwik Mariyati, Kakak Lukman Mukti Adhiraksa, Kakak Bayu Widihartanto, Kakak Ikrima Tunikmah dan Muhammad Totti Adhiraksa beserta keluarga besar atas doa, kepercayaan, kasih sayang dan semangat serta dukungan moril dan materiil.
6. Saudara Laili Amalia yang selalu menemani di saat susah maupun bahagia dalam pengerjaan skripsi yang tetap sabar selama bersama saya dan mendukung saya.
7. Keluarga besar LOF SOBAT yang telah banyak memberi saya pelajaran dan kebersamaan selama masa kuliah.
8. Keluarga Kp. Jayadipa yang telah menempa mental saya selama kuliah.
9. Perkumpulan N.Y.C.T (Wibi, Bilaf, Kris, Adit) yang menemani di waktu saya sibuk.

Penulis menyadari bahwa masih banyak kekurangan dalam penulisan, mohon maaf apabila terdapat kesalahan, semoga skripsi ini dapat memberi manfaat dan pengetahuan yang dibutuhkan oleh pembaca

Malang, Juli 2018

Penulis



DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
LEMBAR PENGESAHAN	ii
LEMBAR PERNYATAAN	iii
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	v
KATA PENGANTAR	vi
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR TABEL	x
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR LAMPIRAN	xiv
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Batasan Masalah	3
1.4 Tujuan Penelitian	4
1.5 Manfaat Penelitian	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Limbah Tempe	5
2.2 Degradasi Fotokatalitik	6
2.3 Fotokatalis TiO_2	7
2.4 Penambahan Dopan N pada Semikonduktor TiO_2	8
2.5 Zeolit	8
2.6 Kitosan	9
2.7 COD (<i>Chemical Oxygen Demand</i>)	10
2.8 <i>Diffuse Reflectance Spectroscopy</i> UV (DRS UV-Vis)	12
BAB III METODE PENELITIAN	13
3.1 Tempat dan Waktu Penelitian	13
3.2 Alat dan Bahan Penelitian	13
3.2.1 Alat Penelitian	13
3.2.2 Bahan Penelitian	13
3.3 Tahapan Penelitian	13
3.4 Prosedur Penelitian	14
3.4.1 Preparasi dan Aktivasi Zeolit	14
3.4.2 Preparasi Fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$	14
3.4.3 Preparasi Fotokatalis Terimpregnasi pada Zeolit	14
3.4.4 Sintesis Granul $\text{TiO}_2\text{-N}$ /Zeolit-Kitosan	15

3.4.5 Preparasi Limbah Tempe	15
3.4.6 Pengaruh Konsentrasi Fotokatalis Terhadap Degradasi	15
3.4.7 Pengaruh Rasio Volume Limbah dengan Fotokatalis terhadap Fotodegradasi	16
3.4.8 Analisa COD Limbah Sebelum dan Setelah Degradasi	16
3.4.9 Karakterisasi dengan DRS UV-Vis	17
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	18
4.1 Preparasi dan Aktivasi Zeolit Alam	18
4.2 Sintesis Fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$	19
4.3 Impregnasi Fotokatalis pada Zeolit	20
4.4 Sintesis Granul $\text{TiO}_2/\text{Zeolit}$ -Kitosan dan $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit}$ -Kitosan	21
4.5 Karakterisasi Celah Pita menggunakan DRS UV-Vis	22
4.6 Degradasi Limbah Tempe	26
4.6.1 Pengaruh Konsentrasi Fotokatalis terhadap Degradasi	27
4.6.2 Pengaruh Rasio Volume Limbah dan Jumlah Fotokatalis Terhadap Degradasi Limbah Tempe	32
BAB V PENUTUP	38
5.1 Kesimpulan	38
5.2 Saran	38
DAFTAR PUSTAKA	39
LAMPIRAN	47

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	: Hasil Analisis Kandungan Limbah Cair Pabrik Tempe	5
Tabel 4.1	: Data Hasil Analisis DRS UV-Vis	25
Tabel 4.2	: Pengaruh Konsentrasi $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2\text{-N}$ terhadap Degradasi pada Sinar UV	30
Tabel 4.3	: Pengaruh Konsentrasi $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2\text{-N}$ terhadap Degradasi pada Sinar Matahari	31
Tabel 4.4	: Pengaruh Rasio Volume Limbah dan Fotokatalis TiO_2	33
Tabel 4.5	: Pengaruh Rasio Volume Limbah dan Fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$	34
Tabel 4.6	: Pengaruh Rasio Volume Limbah dan Jumlah Fotokatalis pada Sinar UV	36
Tabel 4.7	: Pengaruh Rasio Volume Limbah dan Jumlah Fotokatalis pada Sinar Matahari	37
Tabel C.1	: Data Perhitungan Celah Pita TiO_2	49
Tabel C.2	: Data Perhitungan Celah Pita $\text{TiO}_2\text{-N}$	51
Tabel C.3	: Data Perhitungan Celah Pita $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$	52
Tabel C.4	: Data Perhitungan Celah Pita $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$	54
Tabel C.5	: Data Pengaruh Konsentrasi TiO_2 Teremban Zeolit Terhadap Degradasi Limbah Tempe pada Sinar UV	55
Tabel C.6	: Data Pengaruh Konsentrasi $\text{TiO}_2\text{-N}$ Teremban Zeolit Terhadap Degradasi Limbah Tempe pada Sinar UV	55
Tabel C.7	: Data Pengaruh Konsentrasi TiO_2 Teremban Zeolit Terhadap Degradasi Limbah Tempe pada Sinar Matahari	56
Tabel C.8	: Data Pengaruh Konsentrasi $\text{TiO}_2\text{-N}$ Teremban Zeolit Terhadap Degradasi Limbah Tempe pada Sinar Matahari	56
Tabel C.9	: Pengaruh Rasio Volume Limbah dengan Jumlah Fotokatalis TiO_2 pada Sinar UV	56
Tabel C.10	: Pengaruh Rasio Volume Limbah dengan Jumlah Fotokatalis TiO_2 pada Sinar Matahari	57
Tabel C.11	: Pengaruh Rasio Volume Limbah dengan Jumlah Fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$ pada Sinar UV	57

Tabel C.12 : Pengaruh Rasio Volume Limbah dengan Jumlah Fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$ pada Sinar Matahari 57



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	: Skema Fotokatalitik	5
Gambar 2.2	: Struktur Kristal TiO_2 anatase, rutil, brokit	7
Gambar 2.3	: Struktur Dasar Zeolit dan Struktur Pori Zeolit	9
Gambar 2.4	: Struktur Kitosan	10
Gambar 2.5	: Kurva Hasil Karakterisasi DRS UV-Vis dari TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$	12
Gambar 4.1	: Reaksi sintesis $\text{TiO}_2\text{-N}$ dengan substitusi atom N	19
Gambar 4.2	: Skema ilustrasi TiO_2 terimpregnasi pada zeolit	21
Gambar 4.3	: Struktur Kimia dari Zeolit-Kitosan	22
Gambar 4.4	: Analisis DRS UV-Vis dari TiO_2	23
Gambar 4.5	: Analisis DRS UV-Vis dari $\text{TiO}_2\text{-N}$	23
Gambar 4.6	: Analisis DRS UV-Vis dari $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$	24
Gambar 4.7	: Analisis DRS UV-Vis dari $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$	24
Gambar 4.8	: Ilustrasi Celah Pita TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$	25
Gambar 4.9	: Grafik DRS UV-Vis $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ dan $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$	26
Gambar 4.10	: Grafik Pengaruh Lama Penyinaran	28
Gambar 4.11	: Fotodegradasi limbah tempe pada sinar UV	29
Gambar 4.12	: Fotodegradasi limbah tempe pada sinar matahari	30
Gambar 4.13	: Grafik Rasio Volume Limbah dan Jumlah Fotokatalis $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$	33
Gambar 4.14	: Grafik Rasio Volume Limbah dan Jumlah Fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$	34
Gambar 4.15	: Grafik Rasio Volume Limbah dan Jumlah Fotokatalis pada Sinar UV	35
Gambar 4.16	: Grafik Rasio Volume Limbah dan Jumlah Fotokatalis pada Sinar Matahari	36
Gambar C.1	: Grafik Hubungan Panjang Gelombang dengan k/s TiO_2	50
Gambar C.2	: Grafik Hasil Analisis TiO_2 dengan DRS UV-Vis	50
Gambar C.3	: Grafik Hubungan Panjang Gelombang dengan k/s $\text{TiO}_2\text{-N}$	51

Gambar C.4	: Grafik Hasil Analisis TiO_2 -N dengan DRS UV-Vis	52
Gambar C.5	: Grafik Hubungan Panjang Gelombang dengan k/s TiO_2 /Zeolit-Kitosan	53
Gambar C.6	: Grafik Hasil Analisis TiO_2 /Zeolit-Kitosan dengan DRS UV-Vis	53
Gambar C.7	: Grafik Hubungan Panjang Gelombang dengan k/s TiO_2 -N/Zeolit-Kitosan	54
Gambar C.8	: Grafik Hasil Analisis TiO_2 -N/Zeolit- Kitosan dengan DRS UV-Vis	55
Gambar D.1	: Zeolit teraktivasi	56
Gambar D.2	: Pembuatan granul	56
Gambar D.3	: Granul yang diperoleh	57
Gambar D.4	: Penyinaran limbah tempe menggunakan sinar UV	57
Gambar D.5	: Analisa COD sebelum titrasi	57
Gambar D.6	: Analisa COD limbah tempe	57
Gambar D.7	: Titik akhir titrasi analisa COD dengan sedikit berwarna kemerahan	57
Gambar D.8	: Limbah tempe menguap saat penyinaran sinar (kiri: matahari, kanan: UV)	57

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	A.	Tahapan Penelitian	47
Lampiran	B.	Perhitungan dan Preparasi Larutan	48
	B.1	Pembuatan Larutan HCL 0,4 M	48
	B.2	Pembuatan Larutan NaOH 0,4 M	48
	B.3	Pembuatan Larutan CH ₃ COOH	49
	B.4	Pembuatan Larutan K ₂ Cr ₂ O ₇	49
Lampiran	C.	Data Hasil Penelitian	49
	C.1	Karakterisasi Menggunakan DRS UV-Vis	49
	C.1.1	Karakterisasi TiO ₂	49
	C.1.1.1	Data Perhitungan Celah Pita TiO ₂	49
	C.1.2	Karakterisasi TiO ₂ -N	51
	C.1.2.1	Data Perhitungan Celah Pita TiO ₂ -N	51
	C.1.3	Karakterisasi TiO ₂ /Zeolit-Kitosan	52
	C.1.3.1	Data Perhitungan Celah Pita TiO ₂ /Zeolit-Kitosan	52
	C.1.4	Karakterisasi TiO ₂ -N/Zeolit-Kitosan	54
	C.1.4.1	Data Perhitungan Celah Pita TiO ₂ -N/Zeolit-Kitosan	54
	C.2	Data Degradasi Limbah (%)	55
	C.3	Perhitungan COD	57
Lampiran	D.	Dokumentasi Penelitian	58

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Tempe adalah makanan khas yang digemari atau disukai masyarakat Indonesia, baik itu masyarakat kalangan bawah maupun atas. Tempe telah lama diakui sebagai makanan sehat yang bergizi dan harganya murah. Tempe diproduksi oleh pabrik industri dan industri rumah. Hampir di semua kota dan desa di Indonesia dapat ditemui pabrik industri tempe. Pabrik industri tempe juga menghasilkan produk samping berupa limbah tempe selain produksi utamanya yaitu tempe.

Badan Pusat Statistik (2015), rata-rata konsumsi tempe di Indonesia mencapai 0,136 kg/kapita/minggu lebih tinggi daripada konsumsi daging ayam yang hanya 0,103 kg/kapita/minggu. Harga tempe yang lebih terjangkau bagi masyarakat Indonesia yang menyebabkan lebih banyaknya konsumsi tempe daripada daging ayam di Indonesia. Semakin besarnya konsumsi masyarakat Indonesia terhadap tempe maka semakin besar pula limbah tempe yang dihasilkan oleh pabrik industri tempe [1].

Limbah tempe mengandung senyawa-senyawa organik dalam jumlah yang banyak, hampir mendekati 100%. Senyawa-senyawa organik dalam limbah tempe tersebut berupa protein, karbohidrat, dan lemak. Limbah tempe dari pengolahan pabrik industri tempe mempunyai kadar COD 7.000 - 12.000 mg/L[2]. Limbah tempe dengan tingkat kadar COD sebesar itu, memberikan efek negatif kepada kehidupan di laut maupun sungai atau lingkungan air lainnya. Limbah tempe dapat mempengaruhi mikroflora dan fauna yang ada dalam air.

Beberapa tahun terakhir telah banyak penelitian tentang metode penanggulangan limbah. Metode yang paling umum digunakan adalah metode adsorpsi, yaitu penyerapan senyawa-senyawa organik yang menyebabkan senyawa-senyawa tersebut akan terakumulasi di dalam adsorben. Metode ini mengalami pengembangan dengan mengembangkan semikonduktor fotokatalis ke dalam adsorben untuk mendegradasi limbah tersebut. Metode ini dikenal sebagai degradasi fotokatalitik yaitu merupakan pemecahan senyawa oleh katalis dengan bantuan cahaya atau sinar. Salah satu

katalis yang mudah diperoleh dan relatif murah namun dengan tingkat kinerja yang tinggi yaitu TiO_2 karena mudah disintesis, sehingga TiO_2 telah banyak digunakan untuk metode degradasi fotokatalitik [3]. TiO_2 mempunyai efisiensi fotokatalitik yang tinggi terhadap sinar UV tetapi efisiensi rendah terhadap cahaya tampak. Efisiensi penyerapan cahaya tampak oleh TiO_2 dapat ditingkatkan dengan penambahan dopan seperti N. Dopan N banyak digunakan karena dapat meningkatkan absorpsi sinar tampak oleh semikonduktor [4].

Fotokatalis TiO_2 yang terdopan N dari urea disintesis melalui proses memasukkan atom lain (dopan) yang berfungsi untuk memperbaiki sifat dari fotokatalis sesuai kegunaannya. Selain penambahan dopan dan pengembangan, faktor lain yang dapat mempengaruhi pada proses degradasi fotokatalik yaitu temperatur dan massa substrat [5].

Kelemahan TiO_2 lainnya yaitu kemampuan absorpsi yang tidak begitu baik sehingga aktivitas fotokatalisnya bisa ditingkatkan dengan cara mengembangkan fotokatalis dalam adsorben. Pengembangan yang banyak digunakan adalah zeolit karena zeolit yang melimpah dan memiliki pori serta luas permukaan yang relatif besar sehingga dapat dimanfaatkan sebagai penukar ion, katalis dan adsorben [6].

TiO_2 yang teremban dalam zeolit dapat membuat jari-jari pori zeolit menjadi lebih besar sehingga dapat mengadsorpsi senyawa organik dalam limbah lebih besar dan mendegradasi limbah lebih banyak [7]. Begitu juga pada pengembangan TiO_2 -N dalam zeolit yang memperbesar diameter dari zeolit [8].

Fotokatalis TiO_2 dapat dibentuk menjadi granul dengan penambahan kitosan. Kitosan adalah material yang tidak beracun, *biodegradable* dan pengembangan yang baik karena bekerja efektif menurunkan ion logam berat dan senyawa organik [9]. Fotokatalis yang berebentuk granul mempermudah proses degradasi fotokatalitik karena tidak bercampur dengan zat organik yang menyebabkan terjadinya kekeruhan ataupun suspensi pada saat proses degradasi fotokatalitik selain itu bentuk granul membuat luas permukaan fotokatalis lebih besar sehingga degradasi fotokatalitik lebih efisien.

Konsentrasi fotokatalis teremban dan rasio volume limbah dengan fotokatalis pada degradasi limbah secara fotokatalitik dapat mempengaruhi degradasi limbah. Seperti penelitian yang telah

dilakukan oleh Fatimah (2005), variasi dilakukan pada perbandingan berat (g) terhadap volume limbah (mL) 1:100; 2: 100; 3:100; 4:100 namun diperoleh data yang fluktuatif berdasarkan karakteristik dari tipe bahan yang digunakan sehingga rasio limbah dan fotokatalis yang optimum tidak memiliki acuan. Konsentrasi fotokatalis yang teremban juga berpengaruh terhadap degradasi limbah karena memiliki keadaan optimum, jadi semakin besar konsentrasi fotokatalis belum tentu mendegradasi limbah lebih besar, jumlah fotokatalis teremban yang terlalu banyak dapat menyebabkan efek bayangan yang dapat mengurangi kemampuan degradasinya [6].

Berdasarkan uraian di atas penelitian ini bertujuan sebagai upaya meningkatkan kualitas limbah tempe yang merupakan produk samping dari pabrik industri tempe melalui cara degradasi fotokatalitik, yaitu penguraian senyawa organik yang menggunakan bantuan cahaya atau sinar untuk degradasi suatu zat dengan TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ sebagai katalis yang diimbangkan pada zeolit sebagai adsorben dan bantuan kitosan untuk membentuk granul.

1.2 Rumusan Masalah

1. Bagaimana celah pita dari fotokatalis TiO_2 /Zeolit-Kitosan dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ /Zeolit-Kitosan menggunakan *Diffuse Reflectance Spectroscopy* (DRS) UV-Vis?
2. Bagaimana pengaruh konsentrasi fotokatalis TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ terhadap penurunan COD limbah tempe?
3. Bagaimana pengaruh rasio volume limbah tempe dan jumlah fotokatalis terhadap penurunan COD limbah tempe?

1.3. Batasan Masalah

1. Limbah tempe yang digunakan berasal dari daerah Tempe Sanan gang XII, Malang kota
2. Zeolit yang digunakan berasal dari Turen, Malang
3. Sinar UV yang digunakan pada panjang gelombang 352 nm merk Sankyo 10 watt
4. Reaktor yang digunakan terbuat dari bahan kayu yang memiliki ukuran 40 cm x 40 cm x 40 cm

1.4 Tujuan Penelitian

1. Mengetahui celah pita dari fotokatalis $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ dan $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$ menggunakan *Diffuse Reflectance Spectroscopy* (DRS) UV-Vis.
2. Mengetahui pengaruh konsentrasi fotokatalis TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ terhadap penurunan COD limbah tempe.
3. Mengetahui pengaruh rasio fotokatalis dan volume limbah tempe terhadap penurunan COD limbah tempe

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini adalah dapat memberikan informasi mengenai pengaruh konsentrasi TiO_2 / $\text{TiO}_2\text{-N}$ dalam fotokatalis adsorben zeolit kitosan dan lama penyinaran pengolahan limbah tempe dengan menggunakan fotokatalis $\text{TiO}_2/\text{zeolit kitosan}$ dan $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{zeolit kitosan}$ serta dapat mengaplikasikannya pada beberapa limbah.



BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Limbah Tempe

Proses produksi tempe memerlukan air yang banyak untuk perebusan, perendaman dan pencucian serta pengupasan kulit kedelai. Limbah yang dihasilkan dari proses pembuatan tempe diatas dapat berupa limbah cair dan limbah padat. Limbah padat umumnya berupa kulit kedelai, kedelai mengambang maupun kedelai yang rusak dan lembaga yang lepas dimanfaatkan sebagai pakan ternak. Limbah tempe cair berupa air bekas rendaman dan rebusan kedelai masih dibuang langsung ke perairan. Limbah cair tempe yang langsung dibuang, dalam waktu singkat akan menimbulkan bau yang tidak sedap dari gas H_2S , fosfin atau amoniak yang dihasilkan dari degradasi asam amino metionin dan sistein untuk H_2S , kasein untuk fosfin dan banyak asam amino untuk amoniak. Terdapatnya pembusukan akan menimbulkan bau yang tak sedap. Ketidakseimbangan lingkungan dalam hal fisik, kimia ataupun biologis perairan yang menerima beban limbah cair dari produksi tempe ini setiap hari maka akan mempengaruhi kehidupan organisme dan kualitas air di perairan tersebut [10].

Tabel 2.1 Hasil Analisis Kandungan Limbah Cair Pabrik Tempe [9]

Parameter	Satuan	Baku Mutu Air Limbah Gol. IV	Limbah Cair dari Rebusan Kedelai	Limbah Cair dari Rendaman Kedelai
Suhu	°C	45	75	32
<i>TDS (Total Dissolved Solid)</i>	mg/L	5.000	25.060	25.254
<i>TSS (Total Suspense Solid)</i>	mg/L	500	4.012	4.551
pH	-	5-9	6	4,16
<i>COD (Chemical Oxygen Demand)</i>	mg/L	300	4.188	35.398

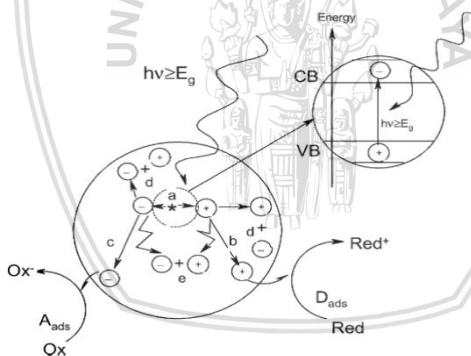
Pada **Tabel 2.1** dapat dikatakan bahwa limbah cair hasil produksi tempe yang berasal dari air rendaman dan air rebusan

kedelai berpotensi untuk mencemari lingkungan kehidupan perairan disekitarnya.

2.2 Degradasi Fotokatalik

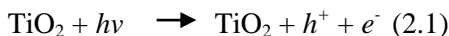
Salah satu metode yang dapat menanggulangi limbah cair adalah dengan metode degradasi fotokatalik. Degradasi fotokatalik merupakan reaksi yang melibatkan cahaya atau foton dan katalis. Pada media air, senyawa organik dapat dioksidasi menjadi air dan karbon dioksida, sehingga proses tersebut dapat membersihkan air dari pencemar organik [11].

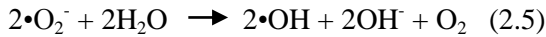
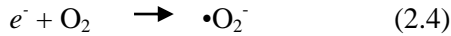
Semikonduktor apabila diberi cahaya ($h\nu$) dengan energi yang sesuai, maka elektron (e^-) pada pita valensi akan berpindah ke pita konduksi dan meninggalkan lubang positif (h^+) pada pita valensi. Elektron dan lubang positif pada permukaan semikonduktor, masing-masing berperan sebagai reduktor dan oksidator. Pasangan ini dapat berekombinasi, yaitu kembali ke keadaan awal dengan melepas energi atau berpindah ke permukaan dan bereaksi dengan senyawa teradsorpsi [11].



Gambar 2.1 Skema Fotokatalitik [11]

Skema degradasi fotokatalitik yang terjadi terdapat pada persamaan (2.1-2.6)

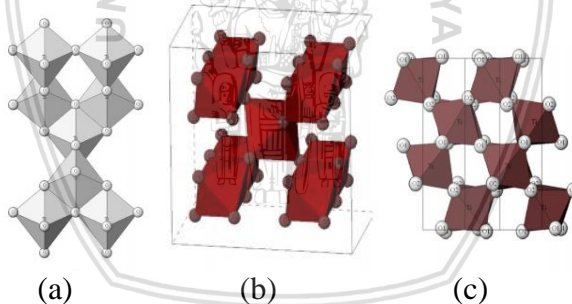




$HO_2\cdot$ dan $\cdot OH$ dapat mendegradasi senyawa organik dalam limbah tempe karena memiliki potensial reduksi. Potensial reduksi untuk $\cdot OH$ sebesar 2,31 eV sedangkan $HO_2\cdot$ sebesar 1,06 eV [11]. Potensial reduktor $\cdot OH$ yang lebih besar menyebabkan $\cdot OH$ dapat mendegradasi senyawa organik yang lebih banyak daripada $HO_2\cdot$.

2.3 Fotokatalis TiO_2

TiO_2 adalah bahan semikonduktor yang memiliki nilai celah pita yang cukup panjang dan memiliki 3 struktur yaitu rutil, anatase dan brokit [12-14]. Celah pita adalah energi yang dibutuhkan elektron untuk berpindah dari pita valensi ke pita konduksi. Celah pita untuk struktur anatase yaitu 3,2 eV; rutil 3,0; brokit ~3,2eV. Struktur kristal TiO_2 dapat dilihat pada **Gambar 2.2** [15-17]



Gambar 2.2 Struktur Kristal TiO_2 anatase [15] (a), rutil [16] (b), brokit [17] (c)

Struktur kisi yang berbeda membuat perbedaan massa jenis dan struktur pita elektronik tiap kristal TiO_2 [18], struktur anatase mempunyai daerah aktivasi yang lebih luas dibanding dengan rutil.

TiO_2 dapat dimanfaatkan sebagai fotokatalisis [19]. TiO_2 dianggap sebagai fotokatalis terbaik dalam pengurangan toksisitas air oleh polutan organik [20]. Senyawa organik dalam limbah akan terdegradasi menjadi CO_2 dan H_2O dengan menggunakan fotokatalis TiO_2 . Aktivitas dari fotokatalitik TiO_2 dipengaruhi oleh struktur

kristal, luas permukaan, partikel, dll [21]. Fotokatalis akan menjadi lebih efisien ketika permukaan semikonduktor TiO_2 terkena energi foton sinar ultra violet (UV) yang memiliki energi lebih besar daripada energi celah pita semikonduktor [22], sehingga akan membentuk pasangan elektron (e^-) dan *hole* (h^+) yang bisa mereduksi atau mengoksidasi senyawa-senyawa organik dalam limbah tersebut [23].

2.4 Penambahan Dopan N pada Semikonduktor TiO_2

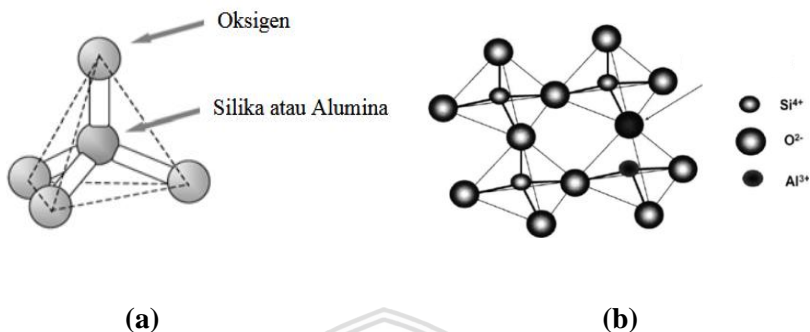
Berbagai teknik telah dilakukan dalam peningkatan kemampuan fotokatalitik pada TiO_2 seperti teknik doping. Doping adalah proses pemasukan atom lainnya yang berfungsi untuk memperbaiki sifat dari bahan yang didoping, salah satu perbaikan sifatnya yaitu membuat semikonduktor memiliki celah pita lebih rendah daripada celah pita awalnya [24]. Untuk mengubah TiO_2 dari konduksi tipe-n menjadi tipe-p [25] dengan menyisipkan dopan pada semikonduktor dapat digunakan untuk menghindari rekombinasi muatan *hole* dan elektron, sehingga akan dihasilkan *quantum yield* yang baik dan efisiensi fotokatalitik yang lebih besar [26]. Salah satu contoh bahan dopan yang digunakan untuk meningkatkan fotokatalitik TiO_2 adalah dopan unsur N dari senyawa urea [27]. Dopan ini akan memperkecil nilai celah pita [28] TiO_2 dan juga terjadi pergeseran penyerapan foton dari sinar UV ke sinar tampak [29].

Stegemann [30] menjelaskan energi fotokatalitik akan meningkat karena proses oksidasi yang meningkat juga ketika dilakukan penambahan unsur N pada TiO_2 . Celah pita TiO_2 akan menurun setelah dilakukan penambahan.

2.5 Zeolit

Zeolit merupakan mineral yang terdiri dari kristal alumina dan silikat berpori terhidrat yang memiliki struktur tiga dimensi dari tetrahedral. Kedua tetrahedral tersebut dihubungkan dengan atom-atom oksigen, sehingga menghasilkan struktur tiga dimensi berongga yang rongga di dalamnya dapat diisi oleh atom-atom logam dan molekul air (H_2O) yang bergerak bebas [31]. Struktur zeolit adalah polimer anorganik yang berbentuk tetrahedral TO_4 , dimana T

merupakan ion Si^{4+} atau Al^{3+} dengan atom oksigen (O) pada antara dua atom T, seperti yang ditunjukkan dalam **Gambar 2.3**



Gambar 2.3 Struktur Dasar Zeolit (a) [31] dan Struktur Pori Zeolit (b) [32]

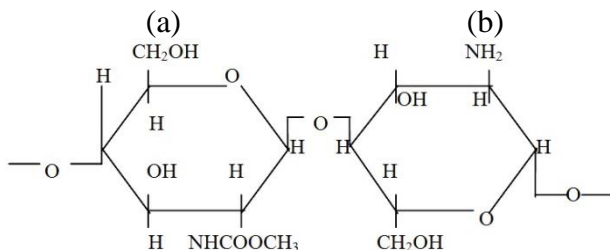
Zeolit mempunyai struktur berongga dan juga memiliki pori serta luas permukaan yang besar, sehingga zeolit dapat digunakan sebagai adsorben, penukar kation ataupun katalis. Selain itu, zeolit dapat dimodifikasi sebagai pengemban fotokatalis untuk membantu kinerja fotokatalis karena umumnya fotokatalis memiliki tingkat adsorpsi yang rendah [8].

2.6 Kitosan

Kitosan adalah senyawa turunan dari kitin [33]. Kitosan merupakan biopolimer linear [34] yang memiliki sifat *biodegradable*, *biokompitable*, dan non toksik [35]. Alasan-alasan tersebut yang membuat mikropartikel dan nanopartikel dari kitosan sering digunakan untuk beberapa bidang dan aplikasi [33]. Kitosan banyak digunakan oleh beberapa industri seperti teknologi kimia, farmasi, industri biomedik, pertanian, teknologi pangan, kosmetik, tekstil, dan industri kertas [36].

Kitosan juga dapat menstabilkan nanopartikel karena sifat polikationiknya [37]. Kitosan dapat digunakan untuk membuat suspensi beberapa nanopartikel tetap stabil karena adanya tolakan elektrostatik diantara permukannya [38]. Karena sifat kitosan tersebut, kitosan dibutuhkan untuk membuat fotokatalis dalam

bentuk granul. Struktur kitin dan kitosan terdapat pada **Gambar 2.4** [39].



Gambar 2.4 Struktur Kitosan [39].

Pembuatan granul dengan bantuan kitosan dapat menggunakan metode penetasan [40]. Sifat dari granul sendiri bergantung pada metode sintesis dari granulnya [41] yang didasarkan pada sifat kitosan. Kitosan pada suasana asam akan larut dan membentuk gel kitosan yang melemahkan adsorpsi dari kitosan. Hal ini disebabkan oleh berkurangnya gugus amina yang merupakan gugus aktif yang mampu berikatan dengan senyawa lain. Sedangkan pada saat suasana basa kitosan akan mengeras [42].

Metode penetasan diakui mempunyai beberapa keunggulan bila dibandingkan dengan metode lainnya seperti prosedur yang digunakan sangat sederhana, biaya yang sedikit dan sangat mudah dilakukan. Pertama kali yang dilakukan dalam metode ini adalah substrat campuran dengan kitosan ditetaskan perlahan-lahan ke dalam NaOH yang nantinya akan menggumpalkan substrat membentuk granul, kemudian diangkat dari NaOH dan dilakukan pengeringan [43-44].

2.7 COD (*Chemical Oxygen Demand*)

COD (*Chemical Oxygen Demand*) merupakan jumlah oksigen yang dibutuhkan agar senyawa-senyawa organik yang terdapat di dalam air teroksidasi melalui reaksi kimia. Hasil COD umumnya digunakan untuk pengukuran tingkat pencemaran oleh suatu limbah hasil pembuangan rumah tangga atau industri [45] yang dihitung dengan pengurangan volume titrasi pada air yang ditulis sebagai blanko dengan volume titrasi pada limbah yang dipengaruhi oleh kandungan senyawa organik dalam limbah itu sendiri.

COD didasarkan pada semua senyawa organik yang teroksidasi melalui bantuan oksidator yang kuat dalam keadaan asam. Terdapat 2 metode dalam COD, yaitu metode bikromat dan metode permanganat [45].

Metode yang digunakan berdasarkan SNI (Standar Nasional Indonesia) merupakan metode bikromat, karena tingkat oksidasi dihasilkan yang lebih tinggi sehingga bahan buangan organik akan akan dioksidasi oleh kalium bikromat menghasilkan CO_2 dan H_2O serta beberapa ion krom. Kalium bikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) digunakan untuk bahan pengoksidasi [46].

Senyawa organik yang teroksidasi oleh bikromat akan mengalami **Reaksi 2.7**: [47]



Reaksi 2.7 memerlukan pemanasan dan penambahan katalisator. Apabila dalam air limbah bahan organik ada ion klorida (Cl^-) yang bisa mengganggu, maka perlu penambahan Merkuri Sulfat (Hg_2SO_4) untuk menghindari gangguan tersebut.

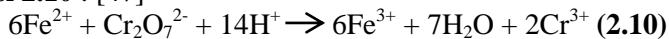
Cl^- bisa mengganggu reaksi karena akan teroksidasi oleh agen pengoksidasi seperti **Reaksi 2.8** yang terjadi adalah :



Jika dalam larutan limbah buangan terdapat ion klorida, maka oksigen yang dibutuhkan pada **Reaksi 2.8** tidak dapat menggambarkan keadaan limbah yang sebenarnya. Penambahan Hg_2SO_4 berfungsi untuk mengikat klor dengan **Reaksi 2.9** : [47]



Zat organik telah habis teroksidasi dipastikan dengan agen pengoksidasi yang ditambah berlebih. Sehingga setelah refluks, terdapat agen pengoksidasi sisa yang dapat digunakan menentukan berapa jumlah oksigen yang terpakai. Kelebihan agen pengoksidasi ditentukan dari titrasi dengan FAS (Ferro Amonium Sulfat) dengan **Reaksi 2.10** : [47]



Berikut rumus COD yang digunakan untuk menghitung nilai atau kadar COD [46]:

$$\text{Kadar COD} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{(A - B) \times N \times 8000}{\text{mL sampel}} \quad (2.11)$$

Keterangan:

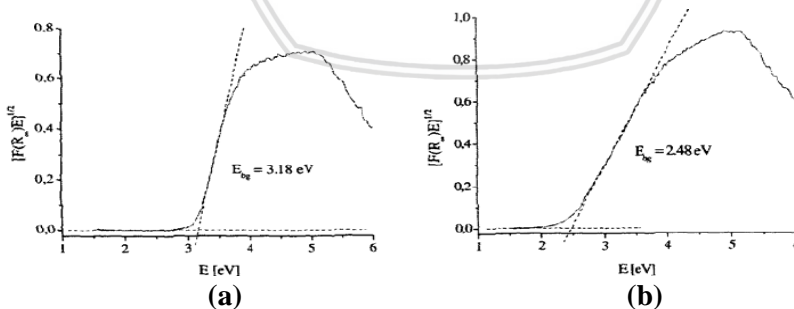
A = Volume titrasi pada larutan blangko

B = Volume titrasi pada sampel
N = Normalitas FAS

2.8 Diffuse Reflectance Spectroscopy UV (DRS UV-Vis)

Prinsip kerja dari DRS UV-Vis adalah ketika sinar infra merah mengenai sampel maka sebagian akan dipantulkan oleh permukaan partikel dan sebagian yang lainnya akan diteruskan melalui partikel. Energi infra merah (IR) yang dipantulkan dari permukaan akan hilang. Sinar IR yang melewati partikel dapat dipantulkan oleh partikel berikutnya atau diteruskan ke partikel berikutnya. Mekanisme transmisi dan refleksi dapat terjadi berulang-ulang dalam sampel yang akan memperpanjang lintasan sinar IR. Akhirnya, energi pantulan dari sinar IR dengan lintasan seperti tersebut diatas yang akan dikumpulkan oleh sebuah cermin yang berfungsi untuk memfokuskan sinar ke sebuah detektor. Sinar IR yang terdeteksi sebagian telah teradsorpsi oleh partikel-partikel sampel yang akan memberikan informasi karakteristik dari sampel yang dianalisa. [48].

Perhitungan dilakukan terhadap setiap sampel menggunakan metode Kubelka Munk dimana gap energi diperoleh melalui grafik hubungan $h\nu$ terhadap (k/s) . Gap energi semikonduktor merupakan besarnya $h\nu$ pada keadaan $(k/s) = 0$, yang diperoleh melalui persamaan regresi linear kurva tersebut [49]. Kurva yang dihasilkan dari analisis gap energi menggunakan DRS UV-Vis seperti **Gambar 2.8**.



Gambar 2.5 Kurva Hasil Karakterisasi DRS UV-Vis dari TiO₂ (a) dan TiO₂-N [50] (b)

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian dilakukan di Laboratorium Kimia Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya, Malang, pada bulan Maret sampai bulan Juni 2018.

3.2 Alat dan Bahan Penelitian

3.2.1 Alat Penelitian

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah seperangkat alat gelas, lempeng penangas, alat pengocok putar, oven, pengaduk magnet, syringe pump BYZ-810T), sonikator Branson 2210, tanur *furnance 6000 Branstead Thermolyne*, neraca analitik *Mettler PE 300*, mortar dan penggerus porselen, DRS UV-Vis *Shimadzu UV-2450*.

3.2.2 Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan dalam adalah limbah cair tempe, zeolit alam, TiO_2 p.a (*Merck*), urea p.a, HCl teknis 32%, etanol 96%, asam asetat 36%, kitosan (*pharmacy grade*), NaOH, HgSO_4 p.a (*Merck*), H_2SO_4 98,08% (*Smart Lab*), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ p.a (*Merck*), ammonium besi sulfat (FAS) (*Merck*), indikator ferroin (*Merck*) dan akuades.

3.3 Tahapan Penelitian

1. Preparasi dan aktivasi zeolit alam.
2. Preparasi fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$
3. Preparasi $\text{TiO}_2\text{-N}$ dan TiO_2 terimpregnasi pada zeolit.
4. Sintesis granul $\text{TiO}_2\text{-N}$ /Zeolit-Kitosan dan TiO_2 /Zeolit-Kitosan
5. Preparasi limbah tempe.
6. Uji fotodegradasi pada limbah tempe.
 - a) Pengaruh rasio $\text{TiO}_2\text{-N}$ /Zeolit-Kitosan dan TiO_2 /Zeolit-Kitosan terhadap degradasi
 - b) Pengaruh rasio limbah dengan fotokatalis terhadap degradasi
 - c) Pengaruh sinar UV dan matahari terhadap degradasi

7. Penentuan konsentrasi limbah hasil degradasi dengan menganalisis nilai COD limbah
8. Karakterisasi celah pita fotokatalis dengan DRS UV-Vis
9. Analisa data

3.4 Prosedur Penelitian

3.4.1 Preparasi dan Aktivasi Zeolit Alam

Zeolit alam dihaluskan menggunakan mortar dan penggerus porselin kemudian diayak dengan menggunakan ayakan 150 mesh. Zeolit yang lolos dalam ayakan tersebut kemudian diayak kembali menggunakan ayakan berukuran 200 mesh. Setiap 50 gram zeolit alam yang lolos dari ayakan 200 mesh dicuci dengan menggunakan 250 mL akuades dalam erlenmeyer 250 mL dengan diaduk dengan menggunakan pengaduk magnet selama 15 menit. Suspensi disaring dengan menggunakan kertas saring dan endapan yang diperoleh dikeringkan hingga kering pada suhu $\pm 110^{\circ}\text{C}$.

Zeolit yang telah dicuci sebanyak ± 96 gram dimasukkan ke dalam erlenmeyer 250 mL, masing-masing 16 g ditambahkan dengan 150 mL HCl 0,4 M. Erlenmeyer ditutup dengan aluminium foil kemudian di alat pengocok putar selama 4 jam dengan kecepatan 100 rpm. Zeolit disaring dan dicuci menggunakan akuades hingga filtrat bebas dari ion Cl^- . Uji filtrat bebas ion Cl^- dilakukan dengan mendeteksi pH filtrat hingga sama dengan pH akuades. Zeolit yang telah bebas dari ion Cl^- dikeringkan dalam oven hingga kering, kemudian dilakukan kalsinasi pada suhu 500°C selama 5 jam. Hasil zeolit teraktivasi selanjutnya ditimbang.

3.4.2 Preparasi Fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$

Pembuatan $\text{TiO}_2\text{-N}$ dilakukan dengan cara menggunakan perbandingan massa TiO_2 :Urea (10:1 g) yaitu dengan cara mencampurkan 2,4 g TiO_2 dengan 0,24 g urea dan 5 mL akuades dalam erlenmeyer. Suspensi kemudian disonikasi selama 30 menit dan selanjutnya dipanaskan di atas lempeng penangas hingga akuademineralisasi menguap. Suspensi kemudian dipindahkan ke dalam oven pada suhu 110°C hingga kering dan dikalsinasi pada temperatur 300°C selama 2 jam.

3.4.3 Preparasi Fotokatalis Terimpregnasi pada Zeolit

Pembuatan TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ yang diimpregnasi pada zeolit dilakukan dengan menggunakan 6 variasi massa TiO_2 maupun $\text{TiO}_2\text{-N}$ yang digunakan yaitu 0,9 g, 1,2 g, 1,5 g, 1,8 g, 2,1 g, 2,4 g yang masing-masing dicampurkan dengan 3 g zeolit teraktivasi. Campuran yang diperoleh ditambah dengan 10 mL etanol 96% dalam gelas beaker 50 mL yang kemudian diaduk dengan menggunakan pengaduk magnet selama 5 jam. $\text{TiO}_2\text{-Zeolit}$ dan $\text{TiO}_2\text{-N-Zeolit}$ yang terbentuk kemudian dikeringkan dalam oven pada temperatur 120°C hingga kering dan dikalsinasi pada temperatur 500°C selama 5 jam.

3.4.4 Sintesis granul $\text{TiO}_2\text{-N-Zeolit-Kitosan}$

Pembuatan granul $\text{TiO}_2\text{-N-Zeolit-Kitosan}$ dilakukan dengan cara menggunakan kitosan sebanyak 0,25 g yang kemudian dilarutkan dengan 9 mL asam asetat 1% dalam gelas kimia 50 mL. Suspensi diaduk dengan menggunakan pengaduk magnet selama 30 menit dan terbentuk gel, kemudian ditambahkan dengan 2,5 g $\text{TiO}_2\text{-Zeolit}$ atau $\text{TiO}_2\text{-N-Zeolit}$ hasil preparasi, kemudian dilakukan pengadukan kembali selama 30 menit. Pembuatan granul dilakukan menggunakan *syringe pump* yang diteteskan ke dalam gelas kimia berisi NaOH 0,4 M, dibilas dengan akuades dan dikeringkan dalam oven pada temperatur 80°C selama 3 jam.

3.4.5 Preparasi Limbah Tempe

Limbah tempe dari pabrik tempe sanan gang XII Malang dipreparasi dengan penyaringan menggunakan kertas saring untuk memisahkan limbah tempe padat dan cair. Diukur pH limbah tempe dengan kertas pH universal. Dilakukan penambahan NaOH 0,1 M tetes demi tetes sampai pH akuades yaitu 6 agar granul fotokatalis tidak rusak.

3.4.6 Pengaruh Konsentrasi Fotokatalis terhadap Fotodegradasi

Sebanyak 150 mg fotokatalis dengan berbagai variasi massa baik $\text{TiO}_2\text{-Zeolit-Kitosan}$ maupun $\text{TiO}_2\text{-N-Zeolit-Kitosan}$ ditimbang dan dimasukkan ke dalam gelas, kemudian ditambahkan 20 mL limbah cair tempe. Limbah yang telah terdapat fotokatalis di dalamnya kemudian disinari dengan menggunakan sinar matahari dan sinar UV selama 5 jam. Setelah disinari, dilakukan analisa COD

seperti pada point **3.4.8** lalu dibuat grafik garis dengan sumbu y adalah persen degradasi dan sumbu x adalah konsentrasi fotokatalis.

3.4.7 Pengaruh Rasio Volume Limbah dengan Fotokatalis terhadap Fotodegradasi

Dimasukkan $\text{TiO}_2/\text{Zeolit}$ -Kitosan maupun $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit}$ -Kitosan dengan konsentrasi fotokatalis yang mendegradasi limbah paling besar sebanyak 100; 100; 150; 150 mg ke dalam volume limbah 25; 50; 25; 50 mL secara berurutan. Limbah yang telah terdapat fotokatalis di dalamnya kemudian disinari dengan menggunakan sinar matahari dan sinar UV selama 5 jam. Setelah disinari, dilakukan analisa COD seperti pada **3.4.8**. Grafik garis dibuat dengan sumbu y adalah degradasi dan sumbu x adalah rasio limbah dengan fotokatalis.

3.4.8 Analisa COD limbah sebelum dan setelah Degradasi

Limbah cair tempe hasil degradasi diencerkan 10 kali dengan diambil 2,5 mL lalu diencerkan dengan akuades sampai 25 mL dan dimasukan ke dalam erlenmeyer. Larutan kemudian ditambah 0,5 g HgSO_4 dan ditambah 5 mL H_2SO_4 pekat. Setelah dingin, larutan ditambah $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sebanyak 25 mL dan ditambahkan batu didih. Erlenmeyer yang berisi campuran larutan dirangkai dalam alat reflus dan air kondensor dialirkan. Kemudian larutan dalam erlenmeyer ditambahkan dengan H_2SO_4 pekat sebanyak 32,5 mL melalui kondensor. Larutan tersebut direflus selama 1 jam pada temperatur 265°C . Larutan hasil reflus ditunggu hingga dingin dan dilanjutkan dengan menambahkan 5 tetes indikator Ferroin. Larutan tersebut lalu dititrisi dengan larutan FAS dan dicatat volume titrasinya.

Perhitungan nilai COD dilakukan dengan menggunakan rumus:

$$\text{Kadar COD } \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{(A-B) \times N \times 8000}{\text{mL sampel}} \quad (3.1)$$

Keterangan:

A = Volume titrasi pada larutan blangko

B = Volume titrasi pada sampel

N = Normalitas FAS

Untuk mencari persen degradasi limbah dilakukan perhitungan perbandingan pengurangan kadar COD awal dan kadar COD akhir dengan kadar COD awal lalu dikalikan dengan 100%.

3.4.9 Karakterisasi dengan DRS UV-Vis

Karakterisasi dilakukan dengan menggunakan DRS UV-Vis untuk mengetahui celah pita TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$, $\text{TiO}_2/\text{zeolit-kitosan}$ dan $\text{TiO}_2\text{-N/zeolit-kitosan}$. Karakterisasi menggunakan 0,5 g padatan fotokatalis yang digunakan sebagai sampel.



BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Preparasi dan Aktivasi Zeolit Alam

Preparasi zeolit alam dilakukan dengan mencuci zeolit yang sudah dihaluskan. Peghalusan zeolit berfungsi untuk memperluas permukaan zeolit dan meningkatkan sisi aktif dari zeolit. Pencucian zeolit dilakukan menggunakan akuades lalu diaduk menggunakan pengaduk magnet agar mempercepat proses pelarutan pengotor yang larut dalam akuades dan membuka pori-pori zeolit. Zeolit yang sudah dicuci kemudian dikeringkan menggunakan oven pada temperatur 110°C agar kandungan air dalam zeolit hilang.

Zeolit yang sudah dicuci kemudian diaktivasi dengan menggunakan HCl 0,4 M. Larutan HCl yang pekat dapat merusak struktur alumina-silika dari zeolit, sehingga konsentrasi HCl yang digunakan tidak terlalu pekat. Zeolit dapat terdealuminasi dengan perlakuan asam menggunakan HCl pada konsentrasi HCl 0,1 sampai 11 M, sedangkan menggunakan asam nitrat memberikan proses dealuminasi terbesar pada konsentrasi 4 sampai 10 M [51]. Aktivasi dengan asam bertujuan untuk menghilangkan pengotor pada pori-pori zeolit yang larut dalam asam seperti oksida-oksida bebas Na_2O , K_2O , CaO , Al_2O_3 , MgO dan Fe_2O_3 . Proses aktivasi akan menyebabkan pori-pori zeolit tidak tertutupi oleh pengotor sehingga akan meningkatkan luas permukaan zeolit dan meningkatkan kemampuan adsorpsi zeolit [32].

Zeolit yang sudah diaktivasi kemudian dicuci dengan akuades untuk menghilangkan anion Cl^- yang terperangkap dalam pori zeolit. Dilakukan pembilasan berkali-kali sampai menunjukkan pH netral yang menunjukkan zeolit terbebas dari klorida. Zeolit dikeringkan dalam oven dengan temperatur 110°C sampai kering. Lalu, zeolit dikalsinasi pada temperatur 500°C selama 5 jam. Kalsinasi bertujuan agar molekul-molekul air dan pengotor organik lainnya hilang dan meningkatkan luas permukaan zeolit dengan merubah struktur dari zeolit. Zeolit yang sudah diaktivasi secara fisika dan kimia akan memiliki kemampuan adsorpsi lebih besar. Berdasar penelitian Yuliusman [52] membandingkan luas permukaan zeolit menggunakan metode BET (Brunaur, Emmet dan Teller) sebelum dan sesudah aktivasi dengan asam menunjukkan hasil zeolit

alam mengalami peningkatan luas permukaan sebesar $34,82 \text{ m}^2/\text{g}$ setelah diaktivasi yaitu dari $46,13 \text{ m}^2/\text{g}$ menjadi $70,95 \text{ m}^2/\text{g}$.

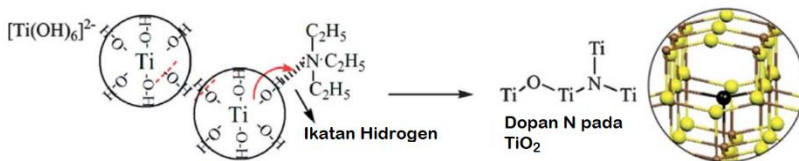
4.2 Sintesis Fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$

Fungsi pendopanan pada fotokatalis dimaksudkan untuk meningkatkan kemampuan absorpsi fotokatalis pada sinar tampak. Salah satu contoh bahan dopan yang digunakan untuk meningkatkan fotokatalitik TiO_2 adalah dopan unsur N dari senyawa urea [27]. Dopan ini akan memperkecil nilai celah pita TiO_2 dan terjadi pergeseran penyerapan foton dari sinar UV ke sinar tampak [28].

Sintesis $\text{TiO}_2\text{-N}$ dilakukan dengan menggunakan perbandingan massa $\text{TiO}_2\text{:Urea}$ (10:1 b/b) yang dicampurkan dengan akuades untuk media pencampuran lalu disonikasi. Penambahan urea berfungsi sebagai sumber nitrogen untuk pendopanan pada TiO_2 . Sonifikasi bertujuan untuk memudahkan pemutusan atom oksigen dan digantikan dengan atom nitrogen melalui gelombang yang dipancarkan. Selain itu, sonikasi memiliki fungsi untuk memperkecil ukuran partikel sehingga meningkatkan luas permukaan partikel secara keseluruhan.

$\text{TiO}_2\text{-N}$ kemudian keringkan sehingga akuades menguap lalu dikalsinasi pada temperatur 300°C selama 2 jam untuk menghilangkan pengotor dan membentuk struktur TiO_2 yang stabil dan memiliki aktivitas fotokatalik yang tinggi.

Sintesis $\text{TiO}_2\text{-N}$ terjadi dengan dominasi substitusi atom N menggantikan atom O pada TiO_2 daripada atom N terinsisi pada TiO_2 dalam bentuk NO dan N_2 . Penambahan N dalam jumlah yang banyak akan berpeluang untuk meminimalisir N yang tersisipkan pada TiO_2 . Penelitian Hu dkk [53] pada **Gambar 4.1** menunjukkan skema yang diusulkan pada reaksi sintesis $\text{TiO}_2\text{-N}$. Selain itu, penambahan atom N tidak mengubah struktur kristal dari TiO_2 . Atom N dapat menggantikan atom O pada TiO_2 dengan cara substitusi. Selain N, atom S juga bisa digunakan sebagai dopan. Menurut Senthilnathan dan Phillip [54] atom N lebih mudah menggantikan O daripada atom S karena memiliki jari-jari yang lebih besar sehingga sulit untuk menggantikan atom O.



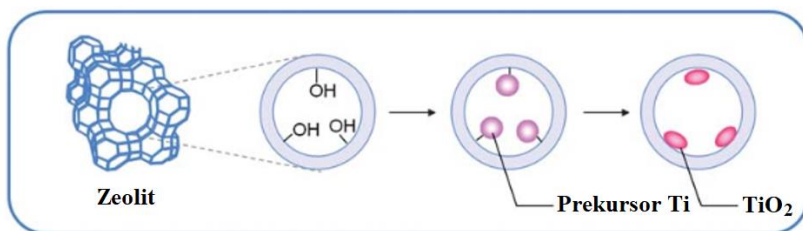
Gambar 4.1 Reaksi sintesis $\text{TiO}_2\text{-N}$ dengan substitusi atom N [53]

4.3 Impregnasi Fotokatalis pada Zeolit

Pembuatan TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ yang diimpregnasi pada zeolit dilakukan dengan menggunakan 4 variasi massa TiO_2 maupun $\text{TiO}_2\text{-N}$ yaitu 0,9; 1,2; 1,5; 1,8; 2,1 dan 2,4 gram dalam 3 gram zeolit. Variasi massa fotokatalis teremban dilakukan untuk mengetahui komposisi fotokatalis teremban yang optimum dalam mendegradasi limbah tempe untuk dicampurkan ke dalam zeolit. Campuran ditambah dengan etanol 96% untuk membantu pendispersian TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ ke dalam mineral zeolit dan juga untuk menyerap pengotor-pengotor polar.

Suspensi kemudian diaduk dengan pengaduk magnet selama 5 jam agar fotokatalis tersebar merata di dalam internal pori zeolit. Suspensi dikeringkan dalam oven dan dikalsinasi pada temperatur 500°C selama 5 jam untuk menghilangkan air dan menstabilkan ikatan antara fotokatalis dan zeolit.

Penelitian Damayanti (2014) melakukan analisis luas permukaan zeolit dan TiO_2 yang terimpregnasi pada zeolit menggunakan SAA (*Surface Area Analyzer*). Luas permukaan pada zeolit sebesar $113,689 \text{ m}^2/\text{g}$ sedangkan untuk TiO_2 yang terimpregnasi pada zeolit sebesar $13,304 \text{ m}^2/\text{g}$ [8]. Hal tersebut menunjukkan bahwa impregnasi TiO_2 pada zeolit akan menutupi sebagian besar pori zeolit sehingga menurunkan luas permukaan zeolit. Penurunan nilai luas permukaan pada zeolit menunjukkan bahwa TiO_2 telah terimpregnasi pada zeolit. Skema TiO_2 yang terimpregnasi pada zeolit ditunjukkan pada **Gambar 4.2**

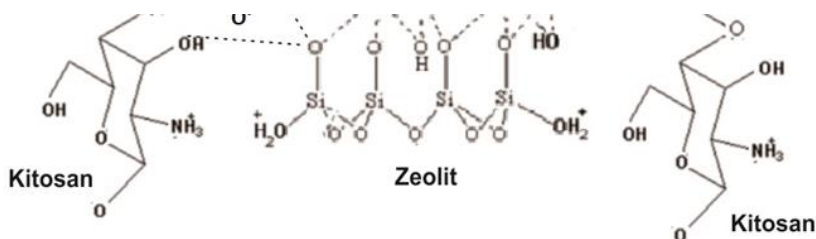


Gambar 4.2 Skema ilustrasi TiO_2 terimpregnasi pada zeolit [55]

4.4 Sintesis Granul TiO_2 /Zeolit-Kitosan dan TiO_2 -N/Zeolit-Kitosan

Pembuatan granul dilakukan dengan menambahkan kitosan yang kemudian dilarutkan dalam asam asetat 1%. Asam asetat berfungsi sebagai pelarut kitosan karena kitosan larut dalam suasana asam dan dapat membentuk gel pada konsentrasi tertentu. Kitosan terdispersi dalam asam asetat dengan cara pengadukan menggunakan pengaduk magnet. Kemudian ditambah TiO_2 -Zeolit dan TiO_2 -N-Zeolit hasil preparasi dan dilakukan pengadukan dengan pengaduk magnet kembali agar homogen. Pembuatan granul dilakukan dengan menggunakan pompa jarum suntik yang diteteskan ke dalam gelas kimia berisi NaOH 0,4 M, karena gel yang terbentuk dari kitosan akan menggumpal dan membentuk bola-bola pada suasana basa. Granul yang terbentuk kemudian dibilas dengan akuades dan dikeringkan dalam oven.

Interaksi zeolit-kitosan secara terperinci digambarkan oleh Teimouri dkk [56] seperti pada **Gambar 4.3** dalam penelitiannya tentang sintesis nanokomposit kitosan/zeolit/nano ZrO_2 untuk adsorben nitrat. Pada sintesis, asam asetat juga berfungsi sebagai agen pembentuk ikatan silang. Sedangkan penambahan zeolit terimpregnasi TiO_2 dan TiO_2 -N akan menghasilkan zeolit yang akan terlapis oleh kitosan dan membentuk gel dan akan menggumpal dan mengeras pada suasana basa.



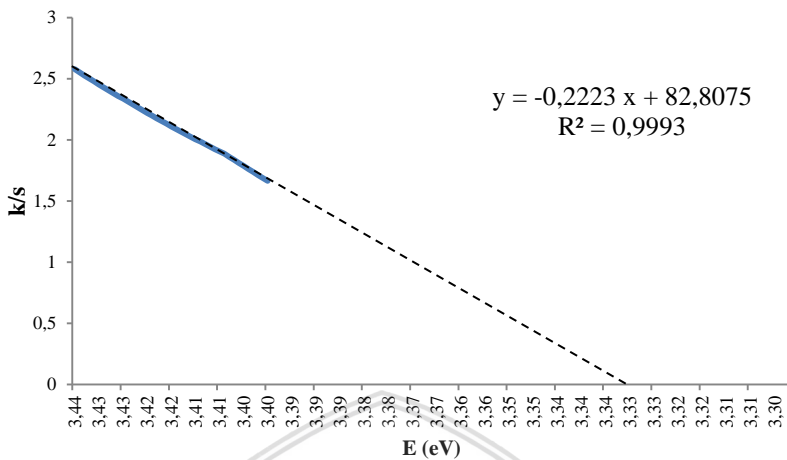
Gambar 4.3 Struktur Kimia dari Zeolit-Kitosan [56]

4.5 Karakterisasi Celah Pita menggunakan DRS UV-Vis

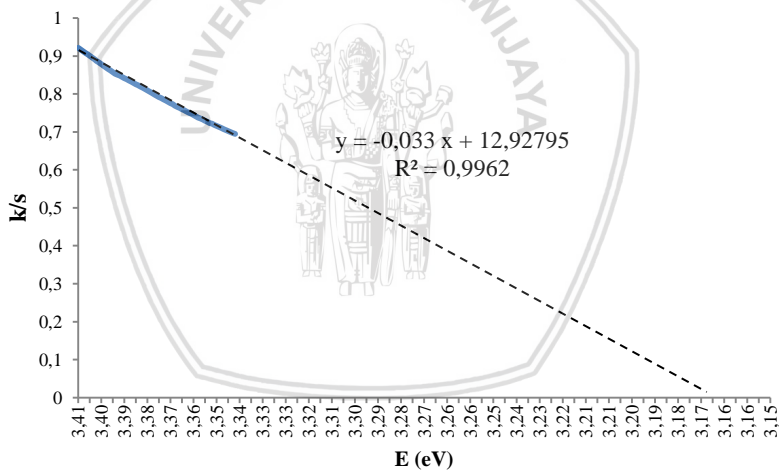
Karakterisasi fotokatalis dilakukan dengan DRS UV-Vis bertujuan untuk mengetahui celah pita dari fotokatalis yang digunakan dan untuk melihat pengaruh adanya doping N pada TiO_2 . Analisis data menggunakan DRS UV-Vis dengan menggunakan grafik yang sumbu x-nya merupakan panjang gelombang sedangkan sumbu y-nya adalah k/s yang diperoleh dari data %R melalui rumus:

$$\frac{k}{s} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (4.1)$$

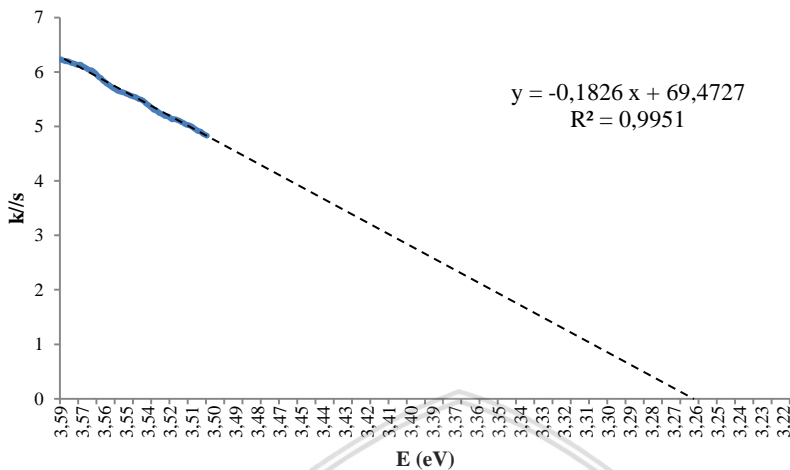
Melalui grafik akan terdapat suatu garis linear ke bawah yang jika ditarik suatu garis lurus sampai menyentuh sumbu x pada y sama dengan nol. Pada titik y sama dengan nol menunjukkan panjang gelombang tepi dari sampel. Karakterisasi TiO_2 menggunakan DRS UV-Vis ditunjukkan dengan grafik pada **Gambar 4.4** yang memiliki garis linear dengan $R^2 = 0,9993$ memiliki panjang gelombang tepi sebesar 372,52 nm dan celah pita sebesar 3,33 eV. Karakterisasi TiO_2 -N menggunakan DRS UV-Vis ditunjukkan dengan grafik pada **Gambar 4.5** yang memiliki garis linear dengan $R^2 = 0,9962$ memiliki panjang gelombang tepi sebesar 391,76 nm dan celah pita sebesar 3,17 eV. Karakterisasi TiO_2 /Zeolit-Kitosan menggunakan DRS UV-Vis ditunjukkan dengan grafik pada **Gambar 4.6** yang memiliki garis linear dengan $R^2 = 0,9951$ memiliki panjang gelombang tepi sebesar 380 nm dan celah pita sebesar 3,26 eV. Karakterisasi TiO_2 -N/Zeilut-Kitosan menggunakan DRS UV-Vis ditunjukkan dengan grafik pada **Gambar 4.7** yang memiliki garis linear dengan $R^2 = 0,9953$ memiliki panjang gelombang tepi sebesar 386,3 nm dan celah pita sebesar 3,21 eV.



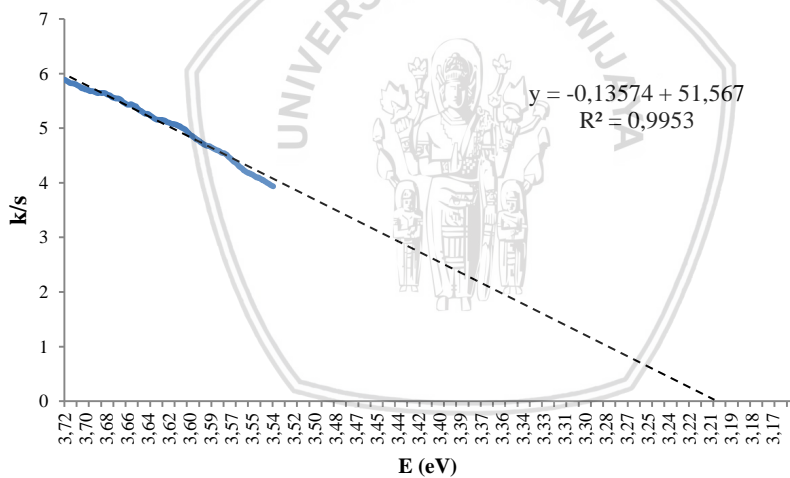
Gambar 4.4 Analisis DRS UV-Vis dari TiO_2



Gambar 4.5 Analisis DRS UV-Vis dari $\text{TiO}_2\text{-N}$



Gambar 4.6 Analisis DRS UV-Vis dari $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$

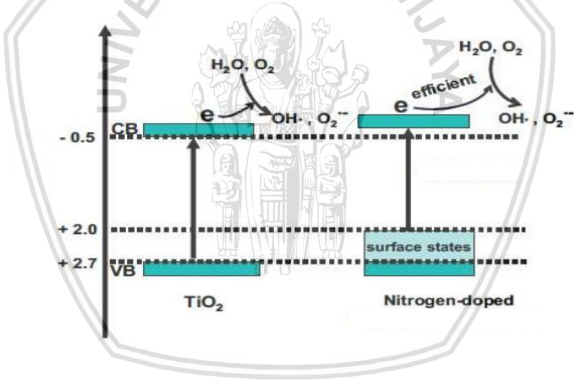


Gambar 4.7 Analisis DRS UV-Vis dari $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$

Tabel 4.1 Data Hasil Analisis DRS UV-Vis.

Parameter	TiO ₂	TiO ₂ -N	TiO ₂ /Zeolit-Kitosan	TiO ₂ -N/Zeolit-Kitosan
λtepi (nm)	372,52	391,76	380,46	386,03
E (ev)	3,33	3,17	3,26	3,21
Range (nm)	361-363,9	364,1-370,9	346,1-354,1	348,3-353,8
R ²	0,9993	0,9962	0,9951	0,9953

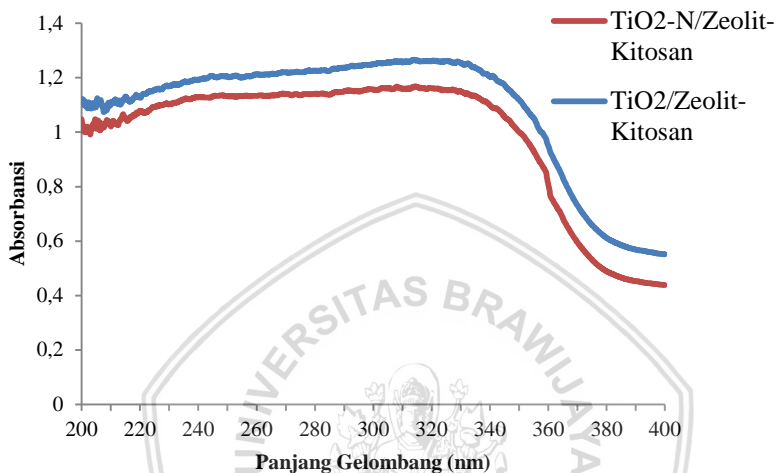
Pada **Tabel 4.1** diperoleh nilai energi celah pita TiO₂ 3,33 eV dan TiO₂-N 3,17 eV. Penurunan energi celah pita disebabkan karena terjadinya pergeseran panjang gelombang ke daerah yang lebih besar. Pada penambahan dopan N pada TiO₂ akan memberikan tingkat energi baru yang memudahkan elektron mengalami eksitasi dari pita valensi ke pita konduksi seperti **Gambar 4.8**



Gambar 4.8 Ilustrasi Celah Pita TiO₂ dan TiO₂-N [50]

Turunnya energi celah pita dari fotokatalis, aktivitas fotokatalis akan optimal di bawah sinar tampak dan akan menurun di bawah sinar UV [57]. Begitu pula pada TiO₂/Zeolit-Kitosan dan TiO₂-N/Zeolit-Kitosan. Energi celah pita pada TiO₂-N/Zeolit-Kitosan lebih rendah dari pada TiO₂/Zeolit-Kitosan yang menunjukkan aktivitas fotodegradasi TiO₂-N/Zeolit-Kitosan lebih efektif pada sinar tampak karena adanya pendopanan N. Akan tetapi

pendopanan N menyebabkan berkurangnya kemampuan fotokatalis untuk degradasi dalam sinar UV yang dibuktikan dengan **Gambar 4.9**. Absorbansi $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ lebih tinggi daripada $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$ pada sinar UV.



Gambar 4.9 Grafik DRS UV-Vis $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ dan $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$

4.6 Degradasi Limbah Tempe

Limbah tempe dipreparasi dengan penyaringan untuk memisahkan limbah padat yang tersisa dari proses pembuatan tempe dengan limbah cair tempe dan ditambah NaOH 0,01M sampai pH akuades agar granul yang sudah terbentuk tidak rusak karena kitosan larut pada pH asam. Setelah itu, limbah tempe diuji fotodegradasi dengan penambahan fotokatalis lalu dilakukan penyinaran selama 5 jam baik sinar matahari maupun UV.

Senyawa-senyawa organik yang terkandung dalam limbah industri tempe sangat tinggi. Bahkan kandungan senyawa organik dalam limbah tempe hampir mendekati 100%. Senyawa-senyawa organik dalam limbah tempe tersebut dapat berupa protein, karbohidrat, dan lemak, kandungan yang sama seperti kandungan dari tempe. Kandungan limbah yang sama seperti tempe disebabkan oleh perebusan kedelai yang menyebabkan terlarutnya senyawa-

senyawa organik tersebut pada air limbah tempe. Secara biokimia, tempe memiliki ciri spesifik, yaitu mengandung asam amino tertentu (isoleusin, lisin, triptofan dan metionin) [2].

Merujuk dari hasil dari penelitian Leitner (2002) mengenai degradasi asam amino glisin oleh radikal hidroksil. Alur degradasi salah satu asam amino yang paling sederhana dapat menjadi acuan alur degradasi asam amino lainnya. Alur degradasi asam amino glisin dapat dilihat pada **Persamaan 4.1-4.4**.

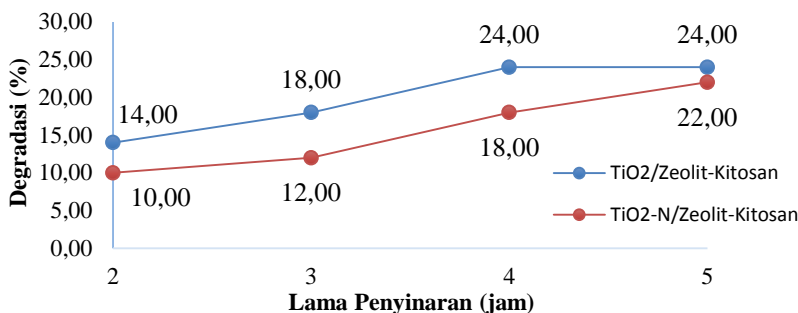


Menurut **Persamaan 4.1-4.4** $\bullet\text{OH}$ menyerang grup amino menghasilkan $\text{HN}\bullet - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$. Radikal $\text{HN}\bullet - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$ dapat terdekomposisi menjadi $\text{HN}=\text{CH}_2$ dan $\text{CO}_2\bullet^-$. Hidrolisis dari intermediet $\text{HN}=\text{CH}_2$ menghasilkan HCHO dan NH_3 . Radikal $\text{CO}_2\bullet^-$ secara cepat teroksidasi menjadi CO_2 [58].

Proses degradasi limbah tempe dapat ditentukan dengan menggunakan penurunan nilai COD. Analisa COD dilakukan pada limbah tempe yang sudah terpreparasi sebelum dan sesudah degradasi sehingga diketahui selisih nilai COD dan diketahui persen degradasinya dari nilai COD awal. Analisa COD dipilih karena kandungan pada limbah tempe tidak spesifik karena memiliki banyak kandungan senyawa, sehingga persen degradasi dinilai dari banyak zat organik yang teroksidasi pada limbah.

4.6.1 Pengaruh Konsentrasi Fotokatalis Terhadap Degradasi

Uji lama penyinaran dengan konsentrasi 0,4 g/g zeolit-kitosan dilakukan untuk mengetahui kondisi optimum berapa lama penyinaran fotokatalis dalam mendegradasi limbah tempe. Lama penyinaran yang dilakukan yaitu selama 2, 3, 4, 5 jam. Grafik pengaruh lama penyinaran dengan konsentrasi optimum dapat dilihat pada **Gambar 4.10**.



Gambar 4.10 Grafik pengaruh lama penyinaran

Pada **Gambar 4.10** diperoleh pola degradasi limbah tempe yang terus naik dengan semakin lamanya penyinaran pada sinar UV. Dengan semakin lamanya penyinaran maka sinar foton yang meradiasi fotokatalis semakin banyak sehingga *hole* yang bereaksi dengan H₂O untuk membentuk radikal •OH juga semakin banyak [60].

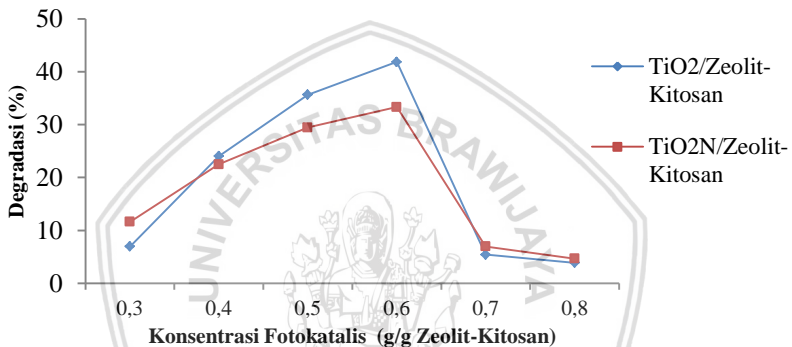
Semakin banyak radikal •OH yang terbentuk maka semakin besar pula limbah tempe yang bereaksi dengannya dan konsentrasi senyawa organik dalam larutan juga akan semakin menurun. Semakin lamanya penyinaran maka semakin lama juga kontak antara fotokatalis TiO₂ dengan energi foton dari sumber sinar. Dengan demikian maka semakin elektron dan *hole* yang tersedia pada permukaan fotokatalis.

Uji pengaruh konsentrasi TiO₂ dan TiO₂-N terhadap degradasi limbah tempe dilakukan untuk mengetahui konsentrasi optimum fotokatalis yang teremban dalam zeolit-kitosan dalam mendegradasi limbah tempe. Uji pengaruh konsentrasi fotokatalis dilakukan pada sinar UV dan sinar matahari dengan volume limbah sebesar 25 mL. Variasi konsentrasi fotokatalis yang digunakan adalah 0,9; 1,2; 1,5; 1,8; 2,1; 2,4 gram dalam masing-masing 3 gram zeolit yang jika dikonversi dalam bentuk g/g adalah 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8 g/g zeolit-kitosan.

Penyinaran UV dilakukan selama 5 jam dalam reaktor UV. Grafik persen degradasi limbah tempe menggunakan sinar UV dapat dilihat pada **Gambar 4.11**. Persen degradasi optimum pada sinar UV menunjukkan konsentrasi fotokatalis teremban dalam zeolit-kitosan baik itu TiO₂ ataupun TiO₂-N adalah 0,6 g/g zeolit dengan persen

degradasi sebesar 41,86 % untuk $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ dan 33,34 % untuk $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$.

Kemampuan degradasi limbah tempe oleh $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ lebih tinggi daripada $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$. Karena dalam karakterisasi menggunakan DRS UV-Vis diketahui bahwa $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ lebih efektif daripada $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$ jika bekerja dalam sinar UV. Hal ini ditunjukkan dengan lebih besarnya absorbansi sinar pada daerah UV oleh $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ yang ditunjukkan pada daripada $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$ seperti yang ditunjukkan pada **Gambar 4.9**.



Gambar 4.11 Fotodegradasi limbah tempe pada sinar UV

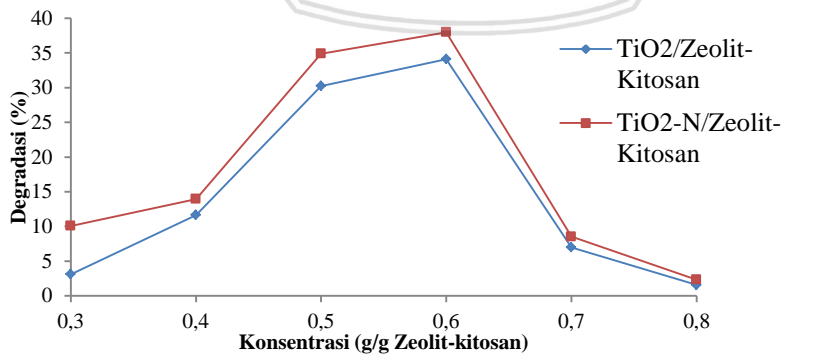
Konsentrasi 0,3 g/g zeolit mendegradasi limbah tempe sebesar 6,98 % untuk $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ dan 11,63 % untuk $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$. Konsentrasi 0,4 g/g zeolit mendegradasi limbah tempe sebesar 24,03 % untuk $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ dan 22,48 % untuk $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$. Konsentrasi 0,5 g/g zeolit mendegradasi limbah tempe sebesar 35,66 % untuk $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ dan 29,45 % untuk $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$. Konsentrasi fotokatalis terlemban yang lebih besar dari konsentrasi optimum diujikan juga yaitu dengan konsentrasi 0,7 dan 0,8 g/g zeolit. Hasil yang diperoleh yaitu, untuk konsentrasi 0,7 g/g zeolit mendegradasi limbah sebesar 5,43 % untuk $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ dan 6,98 % untuk $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$, sedangkan pada konsentrasi 0,8 g/g zeolit mendegradasi limbah tempe sebesar 3,88 % untuk $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ dan 4,65 % untuk $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$. Konsentrasi

fotokatalis dibawah optimum tidak bisa mendegradasi limbah tempe lebih banyak karena pada konsentrasi tersebut jumlah TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ lebih sedikit sehingga sisi aktif fotokatalis berkurang seperti yang dituliskan dalam **Tabel 4.2**.

Tabel 4.2 Pengaruh Konsentrasi $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2\text{-N}$ terhadap Degradasi pada Sinar UV

No.	Konsentrasi TiO_2 (g/g Zeolit-Kitosan)	Degradasi Limbah Tempe (%)	Konsentrasi $\text{TiO}_2\text{-N}$ (g/g Zeolit-Kitosan)	Degradasi Limbah Tempe (%)
1	0,3	6,98	0,3	11,63
2	0,4	24,03	0,4	22,48
3	0,5	35,66	0,5	29,46
4	0,6	41,86	0,6	33,33
5	0,7	5,43	0,7	6,98
6	0,8	3,88	0,8	4,65

Uji pengaruh konsentrasi fotokatalis teremban dalam zeolit pada sinar matahari dilakukan sama seperti perlakuan pada sinar UV tetapi sumber sinar yang digunakan berbeda. Hasil uji pengaruh konsentrasi fotokatalis yang teremban dalam zeolit pada sinar matahari dapat dilihat pada **Gambar 4.12**. Persen degradasi optimum pada sinar UV menunjukkan konsentrasi fotokatalis teremban dalam zeolit-kitosan baik itu TiO_2 ataupun $\text{TiO}_2\text{-N}$ adalah 0,6 g/g zeolit dengan persen degradasi sebesar 34,11 % untuk $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ dan 37,98 % untuk $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$.



Gambar 4.12 Fotodegradasi limbah tempe pada sinar matahari

Konsentrasi 0,3 g/g zeolit mendegradasi limbah tempe sebesar 3,1 % untuk $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ dan 10,08 % untuk $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$. Konsentrasi 0,4 g/g zeolit mendegradasi limbah tempe sebesar 11,63 % untuk $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ dan 13,95 % untuk $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$. Konsentrasi 0,5 g/g zeolit mendegradasi limbah tempe sebesar 30,23 % untuk $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ dan 34,88 % untuk $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$. Konsentrasi fotokatalis teremban yang lebih besar dari konsentrasi optimum diujikan juga yaitu dengan konsentrasi 0,7 dan 0,8 g/g zeolit. Hasil yang diperoleh yaitu, untuk konsentrasi 0,7 g/g zeolit mendegradasi limbah sebesar 6,98 % untuk $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ dan 8,53 % untuk $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$, sedangkan pada konsentrasi 0,8 g/g zeolit mendegradasi limbah tempe sebesar 1,56 % untuk $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ dan 2,33 % untuk $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$. Konsentrasi fotokatalis dibawah optimum tidak bisa mendegradasi limbah tempe lebih banyak karena pada konsentrasi tersebut jumlah TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ lebih sedikit sehingga sisi aktif fotokatalis berkurang seperti yang dituliskan dalam **Tabel 4.3**.

Tabel 4.3 Pengaruh Konsentrasi $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2\text{-N}$ terhadap Degradasi pada Sinar Matahari

No.	Konsentrasi TiO_2 (g/g Zeolit-Kitosan)	Degradasi Limbah Tempe (%)	Konsentrasi $\text{TiO}_2\text{-N}$ (g/g Zeolit-Kitosan)	Degradasi Limbah Tempe (%)
1	0,3	3,1	0,3	10,08
2	0,4	11,63	0,4	13,95
3	0,5	30,23	0,5	34,88
4	0,6	34,11	0,6	37,98
5	0,7	6,98	0,7	8,53
6	0,8	1,55	0,8	2,33

Konsentrasi fotokatalis yang teremban dalam zeolit tidak selamanya berbanding lurus dengan degradasi limbah tempe tetapi terdapat konsentrasi optimum yang menunjukkan sisi aktif katalis dalam keadaan maksimalnya. Sama seperti penelitian yang dilakukan oleh Mahanta [59] yang meneliti tentang pengaruh fotokatalis teremban yang memperoleh degradasi fenol berbanding lurus dengan jumlah fotokatalis teremban sampai pada jumlah optimumnya yaitu 1

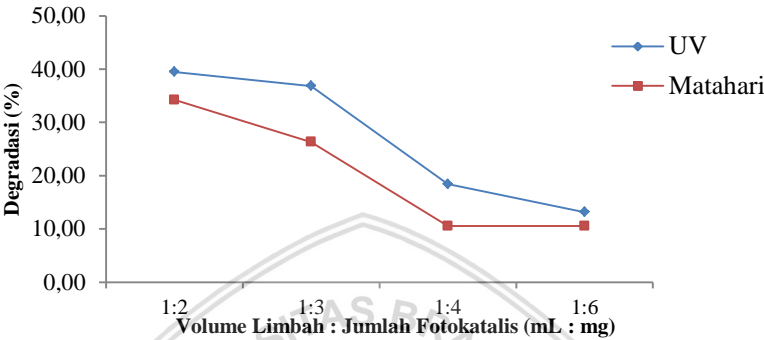
g/L lalu grafiknya terus menurun setelah melewati jumlah optimum fotokatalis teremban. Hal ini menunjukkan kondisi dimana konsentrasi fotokatalis yang terlalu banyak atau melewati keadaan optimumnya maka fotokatalis tersebut akan menutupi sumber cahaya dan sumber cahaya tidak dapat bereaksi dengan semua fotokatalis sehingga hanya fotokatalis pada permukaan saja yang dapat melakukan fotodegradasi, efek ini disebut dengan efek pembayangan. Konsentrasi fotokatalis teremban yang sangat tinggi juga dapat menurunkan kemampuan adsorpsi zeolit karena terhalangi oleh fotokatalis yang berlebih [59]. Selain itu, adanya efek penggumpalan atau (*sintering*) yaitu TiO_2 yang berlebih akan berkumpul membentuk suatu gumpalan sehingga fotokatalis tidak bekerja secara optimal karena saling bertumpukan [61].

4.6.2 Pengaruh Rasio Volume Limbah dan Jumlah Fotokatalis Terhadap Degradasi Limbah Tempe

Uji pengaruh rasio fotokatalis dan limbah tempe terhadap degradasi limbah tempe dilakukan dengan perbandingan volume limbah dengan jumlah fotokatalis (mL:mg) sebanyak 25:100; 50:100; 25:150; 50:150 atau jika disederhanakan menjadi 1:4; 1:2; 1:6 dan 1:3 secara berurutan. Uji pengaruh rasio volume limbah dan jumlah fotokatalis dilakukan untuk mengetahui kondisi rasio volume limbah dan jumlah fotokatalis yang optimum. Fotokatalis yang digunakan adalah fotokatalis dengan konsentrasi optimum yaitu 0,6 g/g zeolit dan dilakukan pada dua sumber sinar yaitu matahari dan UV untuk mengetahui karakter TiO_2 -N yang diharapkan dapat meningkatkan kinerja fotokatalis pada sinar tampak.

Penyinaran UV dilakukan selama 5 jam dalam reaktor UV. Sedangkan penyinaran matahari dilakukan selama 5 jam di ruang terbuka yang terkena cahaya matahari langsung. Grafik yang dibentuk bukan merupakan dari pengaruh sinar terhadap dua fotokatalis, namun dari tiap fotokatalis pada dua sumber sinar. Pada grafik pengaruh rasio volume limbah dan jumlah fotokatalis TiO_2 /Zeolit–Kitosan terhadap degradasi limbah tempe pada sinar matahari dan UV diperoleh persen degradasi terbesar pada rasio 1:2 untuk masing-masing sumber sinar. Pada sinar UV, TiO_2 /Zeolit–Kitosan mendegradasi limbah tempe paling optimum sebesar 39,47% pada rasio 1:2. Sedangkan untuk sinar matahari TiO_2 /Zeolit–Kitosan

mendegradasi limbah tempe paling optimum sebesar 34,21% pada rasio 1:2 Pada **Gambar 4.13** dapat dilihat semakin besar jumlah fotokatalis atau semakin besar perbandingan, semakin kecil degradasi limbah tempe oleh fotokatalis.



Gambar 4.13 Grafik Rasio Volume Limbah dan Jumlah Fotokatalis $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$

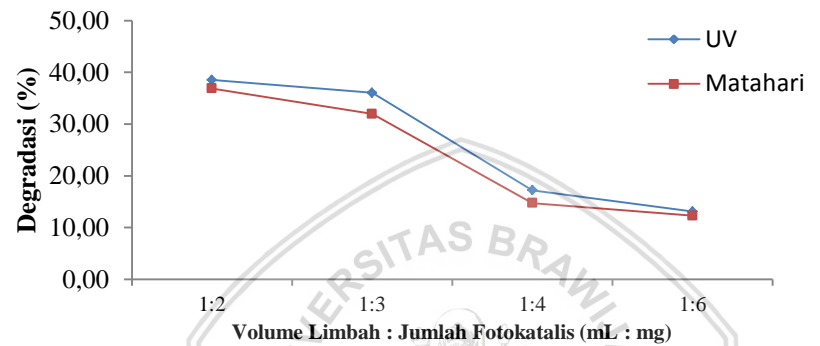
Pada rasio 1:3 diperoleh degradasi limbah tempe sebesar 36,84% untuk sinar UV dan 26,32% untuk sinar matahari. Pada rasio 1:4 diperoleh degradasi limbah tempe sebesar 18,42% untuk sinar UV dan 10,53% untuk sinar matahari. Pada rasio 1:6 diperoleh degradasi limbah tempe sebesar 13,16% untuk sinar UV dan 10,53% untuk sinar matahari seperti pada **Tabel 4.4**

Tabel 4.4 Pengaruh Rasio Volume Limbah dan Fotokatalis TiO_2

No	Rasio Volume	Degradasi pada UV (%)	Degradasi pada Matahari (%)
	Limbah : $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ (mL : mg)		
1	50:100 (1:2)	39,47	34,21
2	50:150 (1:3)	36,84	26,32
3	25:100 (1:4)	18,42	10,53
4	25:150 (1:6)	13,16	10,53

Pada grafik pengaruh rasio volume limbah dan jumlah fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$ terhadap degradasi limbah tempe pada sinar matahari dan UV diperoleh persen degradasi terbesar pada

rasio 1:2 untuk masing-masing sumber sinar. Pada sinar UV, $\text{TiO}_2\text{-N/Zeolit-Kitosan}$ mendegradasi limbah tempe paling optimum sebesar 38,52% pada rasio 1:2. Sedangkan untuk sinar matahari $\text{TiO}_2\text{-N/Zeolit-Kitosan}$ mendegradasi limbah tempe paling optimum sebesar 36,89% pada rasio 1:2. Pada **Gambar 4.14** dapat dilihat semakin besar jumlah fotokatalis atau semakin besar perbandingan, semakin kecil degradasi limbah tempe oleh fotokatalis.



Gambar 4.14 Grafik rasio Rasio Volume Limbah dan Jumlah Fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N/Zeolit-Kitosan}$

Pada rasio 1:3 diperoleh degradasi limbah tempe sebesar 36,07% untuk sinar UV dan 31,97% untuk sinar matahari. Pada rasio 1:4 diperoleh degradasi limbah tempe sebesar 17,21% untuk sinar UV dan 14,75% untuk sinar matahari. Pada rasio 1:6 diperoleh degradasi limbah tempe sebesar 13,11% untuk sinar UV dan 12,30% untuk sinar matahari seperti pada **Tabel 4.5**

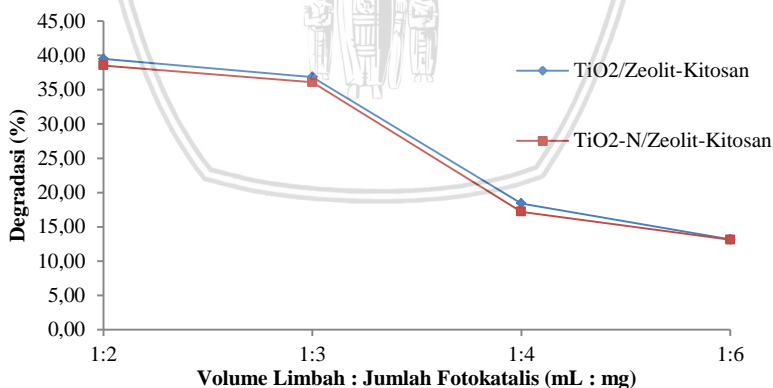
Tabel 4.5 Pengaruh Rasio Volume Limbah dan Fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$

No	Rasio Volume Limbah : Jumlah Fotokatalis N/Zeolit-Kitosan (mL : mg)	Degradasi pada UV (%)	Degradasi pada Matahari (%)
1	50:100 (1:2)	38,52	36,89
2	50:150 (1:3)	36,07	31,97
3	25:100 (1:4)	17,21	14,75
4	25:150 (1:6)	13,11	12,30

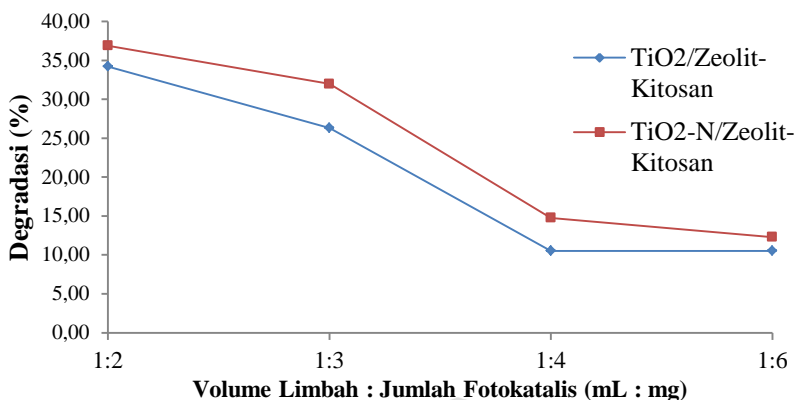
Semakin besar perbandingan jumlah fotokatalis menyebabkan menurunnya degradasi limbah tempe. Semakin besar jumlah fotokatalis menyebabkan semakin rapatnya jarak antar fotokatalis sehingga membuat sisi aktif fotokatalis berkurang [59]. Degradasi limbah terbesar berada pada sinar UV karena pada sinar UV penyinarannya lebih terkontrol yaitu berada di dalam suatu wadah dan menggunakan lampu daripada matahari yang penyinarannya dipengaruhi oleh variabel bebas seperti cuaca, awan, perubahan sudut sinar matahari ke bumi, kelembaban udara dan temperatur [61].

Jarak yang kecil pada fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$ terhadap dua sumber sinar. $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$ menunjukkan bahwa fotokatalis tersebut dapat bekerja secara maksimal pada dua sumber sinar. Sedangkan $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ memiliki jarak yang cukup besar sehingga $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ hanya bekerja secara maksimal pada sinar UV saja.

Degradasi limbah tempe oleh $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ dan $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$ jika dibandingkan terhadap satu parameter sumbu sinar yaitu UV atau matahari maka akan seperti pada **Gambar 4.15** dan **Gambar 4.16**



Gambar 4.15 Grafik Rasio Volume Limbah dan Jumlah Fotokatalis pada Sinar UV



Gambar 4.16 Grafik Rasio Volume Limbah dan Jumlah Fotokatalis pada Sinar Matahari

Tabel 4.6 Pengaruh Rasio Volume Limbah dengan Jumlah Fotokatalis pada Sinar UV

No	Rasio Volume Limbah : Jumlah Fotokatalis N/Zeolit-Kitosan (mL : mg)	Degradasi oleh TiO ₂ /Zeolit-Kitosan	Degradasi oleh TiO ₂ -N/Zeolit-Kitosan
1	50:100 (1:2)	39,47	38,52
2	50:150 (1:3)	36,84	36,07
3	25:100 (1:4)	18,42	17,21
4	25:150 (1:6)	13,16	13,11

Tabel 4.6 menunjukkan bahwa degradasi limbah tempe optimum pada sinar UV terjadi dengan penambahan TiO₂/Zeolit-Kitosan yang mendegradasi sebesar 39,47 % dengan rasio volume limbah dengan jumlah fotokatalis 1:2. TiO₂-N/Zeolit-Kitosan mendegradasi limbah tempe tidak jauh berbeda dengan TiO₂/Zeolit-Kitosan dengan 38,52 % dengan rasio yang sama. Menurut penelitian Susanti (2018), degradasi senyawa organik pada sinar UV lebih besar dengan menggunakan TiO₂ daripada TiO₂-N dengan degradasi sebesar 24 % dan 21,3 % secara berurutan [61]. Degradasi TiO₂/Zeolit-Kitosan lebih besar daripada TiO₂-N/Zeolit-Kitosan karena kemampuan absorpsi TiO₂/Zeolit-Kitosan lebih tinggi pada

panjang gelombang UV seperti yang ditunjukkan pada **Gambar 4.9** meskipun perbedaannya tidak terlalu signifikan.

Tabel 4.7 Pengaruh Rasio Volume Limbah dengan Jumlah Fotokatalis pada Sinar Matahari

No	Rasio Volume Limbah : Jumlah Fotokatalis N/Zeolit-Kitosan (mL : mg)	Degradasi oleh TiO ₂ /Zeolit-Kitosan	Degradasi oleh TiO ₂ -N/Zeolit-Kitosan
1	50:100 (1:2)	34,21	36,89
2	50:150 (1:3)	26,32	31,97
3	25:100 (1:4)	10,53	14,75
4	25:150 (1:6)	10,53	12,30

Tabel 4.7 menunjukkan degradasi optimum pada sinar matahari adalah dengan menggunakan rasio 1:2 dan fotokatalis TiO₂-N/Zeolit-Kitosan dengan perbedaan sebesar 2,68 % dari degradasi terbesar kedua oleh TiO₂/Zeolit-Kitosan dengan rasio yang sama. Lebih optimalnya TiO₂-N/Zeolit-Kitosan disebabkan karena adanya dopan N yang menyebabkan terjadinya pergeseran penyerapan foton dari sinar UV ke sinar tampak [29]. Energi fotokatalitik akan meningkat karena proses oksidasi yang meningkat juga ketika dilakukan penambahan unsur N pada TiO₂ [30].

BAB V PENUTUP

5.1 Kesimpulan

Melalui penelitian yang telah dilakukan maka dapat disimpulkan:

1. Energi celah pita dianalisis dengan DRS UV-Vis terhadap $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ dan $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$ yang menunjukkan energi celah pita 3,26 eV untuk $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ dan 3,21 eV untuk $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$.
2. Konsentrasi TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ pada zeolit berpengaruh terhadap degradasi limbah tempe. Konsentrasi yang optimum untuk mendegradasi limbah tempe adalah 0,6 g/g zeolit-kitosan yaitu sebesar 41,86% untuk TiO_2 dan 33,33 % untuk $\text{TiO}_2\text{-N}$ pada sinar UV.
3. Rasio volume limbah dan fotokatalis berpengaruh terhadap degradasi limbah tempe. Rasio optimum untuk mendegradasi limbah tempe adalah 1:2 (mL:mg) yang mendegradasi limbah sebesar 39,47 % dan 31,58 % untuk $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ pada sinar UV dan matahari secara berurutan. Sedangkan 38,52 % dan 36,89 % untuk $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$ pada sinar UV dan matahari secara berurutan.

5.2 Saran

Penelitian selanjutnya disarankan untuk mengetahui kandungan dari limbah tempe sebelum melakukan uji degradasi dan juga perlu dilakukan uji degradasi dengan masing-masing bahan agar dapat diketahui bahan apa yang paling berperan penting dalam mendegradasi limbah apakah itu menghambat atau mengoptimalkan kinerja untuk degradasi.

Daftar Pustaka

- [1] Badan Pusat Statistik, 2015, **Rata-rata Konsumsi Makanan di Indonesia**, diakses pada <https://www.bps.go.id/./rata-rata-konsumsi-per-kapita-seminggu>.
- [2] Said, N. I., 1999. **Teknologi Pengolahan Limbah Tahu-Tempe Dengan Proses Biofilter Anaerob Dan Aerob**, Jakarta: Direktorat Teknologi Lingkungan Kedeputian Bidang Teknologi Informasi, Energi dan Material Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi, Indonesia.
- [3] Mukti, K. H. Hastiawan, I. Rakhmawaty, D. Noviyanti, A.R., 2013, dalam Prosiding **Preparasi Fotokatalis Barium Bismut Titanat Terprotonasi (HBBT) Untuk Fotodegradasi Metilen Biru**, Bandung, Universitas Padjajaran.
- [4] Krishnamurthy, B., Viswanathan, K.R. 2012, **Nitrogen Incorporation in TiO₂ : Does It Make a Visible Light Photo-Active Material?**, *International Journal of Photoenergy*, vol. 10, pp. 1-10.
- [5] Tang, Y.C., Huang, X. H., Yu, h. Q., & Tang, L.H., 2011, **Nitrogen-Doped TiO₂ Photocatalyst Prepared by Mechanochemical Method: Doping Mechanisms and Visible Photoactivity of Pollutant Degradation**, *International Journal of Photoenergy*, vol. 26, pp. 1-10.
- [6] Fatimah I., 2005, **Sintesis TiO₂/Zeolit sebagai Fotokatalis pada Pengolahan Limbah Cair Tapioka secara Adsorpsi-Fotodegradasi**, *Teknoin*, vol. 10, no. 4, pp. 257-267.
- [7] Alfina, B. T., 2015, **Sintesis TiO₂-N/Zeolit untuk Degradasi Metilen Biru**, *Kimia Student Journal*, vol. 1, no. 1, pp. 599-605.

- [8] Damayanti, C. A., Wardhani, S., Purwonugroho, D., 2014, **Pengaruh Konsentrasi TiO₂ dalam Zeolit terhadap Degradasi Methylen Blue**, *Kimia Student Journal*, vol. 1, no. 1, pp. 8-14.
- [9] Wiryani E., 2017, **Analisis Kandungan Limbah Cair Pabrik Tempe**, Semarang, Lab. Ekologi dan Biosistemik Jurusan Bilologi FMIPA UNDIP.
- [10] Juneja, V. K., Dwivedi, H. P., & Yan, X., 2012, **Novel Natural Food Antimicrobials**, *Annual Review of Food Science and Technology*, vol. 3, pp. 381-403.
- [11] Hoffmann, M. R., 1995, **Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis**, *Chem. Rev*, vol. 95, no. 1, pp. 69-96.
- [12] Wisitsoraat, A., Tuantranont, A., Comini, E., Sberveglieri, G., & Wlodarski, W., 2009, **Characterization of n-type and p-type semiconductor gas sensors based on NiO x doped TiO₂ thin films**, *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 8, pp. 2775-2780.
- [13] Abdel-Aziz, M. M., Yahia, I. S., Wahab, L. A., Fadel, M., & Afifi, M. A., 2006, **Determination and Analysis of Dispersive Optical Constant of TiO₂ and Ti₂O₃ Thin Film**, *Applied surface science*, vol. 252, no. 23, pp. 8163-8170.
- [14] Hanaor, D. A., & Sorrell, C. C., 2011, **Review of the Anatase to Rutile Phase Transformation**, *Journal of Materials science*, vol. 46, no. 4, pp. 855-874.
- [15] Heo, C. H., Lee, S. B., & Boo, J. H., 2005, **Deposition of TiO₂ Thin Films using RF Magnetron Sputtering Method and Study of Their Surface Characteristics**, *Thin Solid Films*, vol. 475, no. 1, pp. 183-188.
- [16] Asahi, R., Taga, Y., Mannstadt, W., & Freeman, A. J., 2000, **Electronic and Optical Properties of Anatase TiO₂**,

Physical Review B, vol. 61, no. 11, p. 7459.

- [17] Amtout, A., & Leonelli, R., 1995, **Optical Properties of Rutile Near its Fundamental Band Gap**, *Physical Review B*, vol. 51, no. 11, pp. 6842.
- [18] Koelsch, M., Cassaignon, S., Minh, C. T. T., Guillemoles, J. F., & Jolivet, J.P., 2004, **Electrochemical comparative study of titania (anatase, brookite and rutile) nanoparticles synthesized in aqueous medium**, *Thin Solid Films*, vol. 451, pp. 86-92.
- [19] Gunlazuardi, J. 2001, **Fotokatalisis pada Permukaan TiO₂: Aspek Fundamental dan Aplikasinya**, in *Seminar Nasional Kimia Fisika II*, Kimia fmipa UI, Jakarta, p. .
- [20] Maicu, M., Glöß, D., Frach, P., Hecker, D., Gerlach, G., & Córdoba, J. M., 2015, **Photocatalytic Properties of TiO₂ Thin Films Modified with Ag and Pt Nanoparticles Deposited by Gas Flow Sputtering**, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 15, no. 9, pp. 6478-6486.
- [21] Al-Qaradawi, S., & Salman, S. R., 2002, **Photocatalytic Degradation of Methyl Orange as a Model Compound**, *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry*, vol. 148, no. 1, pp. 161-168.
- [22] Sta, I., Jlassi, M., Hajji, M., Boujmil, M. F., Jerbi, R., Kandyla, M., & Ezzaouia, H, 2014, **Structural and Optical Properties of TiO₂ Thin Films Prepared by Spin Coating**, *Journal of sol-gel science and technology*, vol. 72, no. 2, pp. 421-427.
- [23] Löbl, P., Huppertz, M., & Mergel, D., 1994, **Nucleation and Growth in TiO₂ Films Prepared by Sputtering and Evaporation**, *Thin solid films*, vol. 251, no. 1, pp. 72-79.

- [24] Rohman, A., 2015, **Sintesis dan Karakterisasi Fotokatalis Titanium Dioksida (TiO₂) Anatase Terdoping Vanadium (III) dengan Metode Reaksi Padatan Sonikasi**. Malang: Skripsi, Jurusan Kimia, Fakultas Sains dan Matematika, UIN Maulana Malik Ibrahim.
- [25] Ganesh, I., 2012, **Preparation and Characterization of Ni-Doped TiO₂ Materials for Photocurrent and Photocatalytic Applications**, *Scientific World Journal*, vol. 10, no. 1100.
- [26] Lestari, D., N., 2009, **Studi Preparasi dan Karakterisasi N-Doped TiO₂ dengan Metode Sol-Gel Menggunakan Prekursor Titanium Iso Propoksida dan Diethylamine**. Depok, Indonesia: UI.
- [27] Darzi, S. J., Mahjoub, A. R., & Sarfi, S., 2012, **Visible-Light-Active Nitrogen Doped TiO₂ Nanoparticles Prepared by Sol-Gel Acid Catalyzed Reaction**, *Iran. J. Mater. Sci. Eng*, vol. 9, no. 3, pp. 17-23.
- [28] Wawrzyniak, B., Janus, M., Grzmil, B., & Morawski, A., 2007, **Preparation of the TiO₂ Photocatalyst using Pressurized Ammonia**, *Polish Journal of Chemical Technology*, vol. 9, no. 1, pp. 51-56.
- [29] Parida, K. M., Pany, S., & Naik, B., 2013, **Green Synthesis of Fibrous Hierarchical Meso-Macroporous N doped TiO₂ Nanophotocatalyst with Enhanced Photocatalytic H₂ Production**, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 9, pp. 3545-3553.
- [30] Stegemann, C., Moraes, R. S., Duarte, D. A., & Massi, M., 2017, **Thermal Annealing Effect on Nitrogen-Doped TiO₂ Thin Films Grown by High Power Impulse Magnetron Sputtering Plasma Power Source**, *Thin Solid Films*, vol. 625, pp. 49-55.
- [31] Breck, D., W., 1974, **Zeolite Molecular Sieves**. New York:

Wiley.

- [32] Lestari, D. Y., 2010, **Kajian Modifikasidan Karakterisasi Zeolit dari Berbagai Negara**, in *Prosiding Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia*, Jogjakarta.
- [33] Septiana, R., 2014, **Pengaruh Penambahan Ion Logam Cu(II) terhadap Dekolorisasi Zat Warna Methylene Blue dan Methyl Orange oleh Komposit TiO₂ Kitosan**. Yogyakarta: Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Islam.
- [34] Domard, A., 2011, **A Perspective on 30 Years Research on Chitin and Chitosan**, *Carbohydrate Polymers*, vol. 84, no. 2, pp. 696-703.
- [35] Delmar, K., & Bianco-Peled, H., 2015, **The Dramatic Effect of Small pH Changes on The Properties of Chitosan Hydrogels Crosslinked with Genipin**, *Carbohydrate Polymers*, vol. 127, pp. 28-37.
- [36] Leiva, A., Bonardd, S., Pino, M., Saldías, C., Kortaberria, G., & Radic, D., 2015, **Improving The Performance of Chitosan in The Synthesis and Stabilization of Gold Nanoparticles**, *European Polymer Journal*, vol. 68, pp. 419-431.
- [37] Rasmussen, R. S., & Morrissey, M. T., 2007, **Chitin and Chitosan**, *Marine nutraceuticals and functional foods*, vol. 7, pp. 155-182.
- [38] Raferty, R., Tierney, E., Curtin, C., Cryan, S., & O'Brien, F., 2015, **Development of a Gene-Activated Scaffold Plarform for Tissue Engineering Applications using Chitosan-pDNA Nanoparticles on Collagen-Based Scaffolds**, *Journal of Controlled Release*, vol. 210, pp. 84-94.

- [39] Zhou, J., Ralston, J., Sedev, R., & Beattie, D., 2009, **Functionalized gold nanoparticles: Synthesis, structure and colloid stability**, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 331, pp. 251-262.
- [40] Hastuti, B., 2011, **Modifikasi Kitosan melalui Proses Swelling dan Crosslinking Menggunakan Glutaraldehid sebagai Pengadsorpsi Logam Cr (VI) pada Limbah Industri Batik**, *Jurnal Ekosains*, vol. 3, no. 3, pp. 3-10.
- [41] Meinzer, R. A., & Birbara, P. J., 1997, **U.S. Patent No. 5,593,737**. Washington, DC: Patent and Trademark Office.
- [42] Cheng, T. C., Chang, C. Y., Chang, C. I., Hwang, C. J., Hsu, H. C., Wang, D. Y., & Yao, K. S., 2008, **Photocatalytic Bactericidal Effect of TiO₂ Film on Fish Pathogens**, *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, no. 5, pp. 925-927.
- [43] Herrmann, J. M., 1999, **Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to The Removal of Various Types of Aqueous Pollutants**, *Catalysis today*, vol. 53, no. 1, pp. 115-129.
- [44] Bouarioua, A., & Zerdaoui, M., 2017, **Photocatalytic Activities of TiO₂ Layers Immobilized on Glass Substrates by dip-coating Technique Towards The Decolorization of Methyl Orange as a Model Organic Pollutant**, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 5, no. 2, pp. 1565-1574.
- [45] Nurdin, M., 2009, **Pengembangan Metode Baru Penentuan Chemical Oxygen Demand (COD) Berbasis Sel Fotoelektrokimia: Karakterisasi Elektroda Kerja Lapis Tipis TiO₂/ITO**, *Dalam Makara, Sains*, vol. 13, no. 1, pp. 1-8.

- [46] Djaprie, S., 2009, **Air dan Air Limbah - Bagian 73: Cara Uji Kebutuhan Oksigen Kimiawi dengan Refluks Tertutup secara Titrimetri**. Jakarta, Indonesia: Badan Standar Nasional.
- [47] Alaerts, G. , 1984, **Metoda Penelitian Air**, Sri Sumantri Santika, Ed. Surabaya, Indonesia: Usaha Nasional.
- [48] Morales, E. A. , 2007, **Use of Diffuse Reflectance Spectroscopy for Optical Characterization of Un-Supported Nanoparticles**, in *Revista Mexicana de F'Isica S*, Mexico, vol. 1, pp. 53.
- [49] Abdullah, M., 2010, **Karakterisasi Nanomaterial Teori, Penerapan dan Pengolahan Data**. Bandung, Indonesia: CV. Rezeki Putra Bandung.
- [50] Purnama, A., 2013, **Skripsi Sintesis N-TiO₂ dengan Metode Sol-Gel dan Uji Aktivitasnya untuk Dekomposisi Air**. Semarang: Universitas Negeri Semarang.
- [51] Weitkamp, L., 1999, **Catalysis and Zeolite**. Springer, New York.
- [52] Yuliusman, Y., 2013, **Pemilihan Adsorben Untuk Penjerapan Karbon Monoksida Menggunakan Model Adsorpsi Isotermis Langmuir**, *REAKTOR*, vol. 14, no. 3, pp. 225-233.
- [53] Wang, L., Zhang J., Zhang, Q., & Liu, Z. Hu, 2014, **An N-Doped Anatase/Rutile TiO₂ Hybird from Low-Temperature Direct Nitridization: Enhanced Photoactivity Under UV-/Visible Light**. *Rsc Advances*, vol. 4, no. 1, pp. 420-427.
- [54] Senthilnathan, J. , 2010, **Photocatalytic Degradation of Lindane under UV an Visible Light using N-doped TiO₂**, *Chemical Engineering journal* vol. 161, no. 1, pp.

83-92.

- [55] Kuwahara, Y., 2011, **Efficient Photocatalytic Degradation of Organic Diluted in Water and Air using TiO₂ Designed with Zeolites and Mesoporous Silica Materials**, vol. 21, no. 8, pp. 2407-2416.
- [56] Teimouri, A. 2016, **Chitosan/Zeolite Y/Nano ZrO₂ Nanocomposite as an Adsorbent for the Removal of Nitrate from the Aqueous Solution**, *Biological Macromolecules*, vol. 93, pp. 254-266.
- [57] Bahari, A., 2016, **Aktivitas Fotokatalitik Beads TiO₂-N/Zeolit-Kitosan pada Fotodegradasi Metilen Biru**, *Journal of Environmental Engineering and Sustainable Technology*, vol. 3, no. 2, pp. 78-84.
- [58] Leitner, N. K. V., 2002, **Oxidation of Amino Groups by Hidroxyl Radicals in Relation to the Oxidation Degree of the a-Carbon**, *Journal of Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, pp. 3083-3086.
- [59] Mahanta, P., 2015, **Preparation and Utilization of TiO₂ Supported on Zeolite Y as a Photocatalyst for Solar Light Degradation of Aqueous Phenolic Compounds**, *International Journal of Scientific Research*, vol. 4, No. 3, pp. 2277-8179
- [60] Sutardjo, F. X. S. W., 2015, **Pengolahan Limbah Organik dan Anorganik Menggunakan Kombinasi Fotokatalis TiO₂ dan Senyawa EDTA**, *Metana*, vol. 11, no. 2, pp. 1-6.
- [61] Susanti, S., 2018, **Pengaruh Rasio Fotokatalis TiO₂-Zeolit/Kitosan dan TiO₂-N-Zeolit/Kitosan Terhadap Kemampuan Degradasi Limbah Batik Menggunakan Sinar UV dan Matahari**, *Skripsi*, Malang, Universitas Brawijaya, FMIPA, Kimia.